ÜBER

KOMPLEXE EISENVERBINDUNGEN DER BENZOESÄURE UND DER SALICYLSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT TÜBINGEN

VORGELEGT

VON

ALFRED HERZ

AUS IMMENSTADT IN BAYERN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

LEIPZIG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1913

Von der Fakultät angenommen den 19. Juli 1913.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Dem Andenken meines Vaters
und meiner Mutter in Dankbarkeit.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. F. Weinland,

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die mir stets zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung und das mir erwiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig danke ich dem Vorstand des chemischen Laboratoriums,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 1

Allgemeiner Teil.

I. Über komplexe Eisenverbindungen der Benzoesäure . . 19
A. Salze der Hexabenzoatotriferribase 21
B. Salze der Pentabenzoatotriferribase 25
C. Benzoat der Tribenzoatotriferribase 27
II. Über komplexe Eisenverbindungen der Salicylsäure . . 32
A. Säuren 33
B. Basen 38
C. Verbindungen der Hexasalicylatotriferribase mit den beiden Salicylatoferrisäuren bzw. mit einer Salicylatoferrosäure 47

Experimenteller Teil.

I. Über komplexe Eisenverbindungen der Benzoesäure . . 60
A. Salze der Hexabenzoatotriferribase 60
B. Benzoate der Pentabenzoatotriferribase 68
C. Benzoat der Tribenzoatotriferribase 70
II. Über komplexe Eisenverbindungen der Salicylsäure . . . 71
A. Salze der beiden Salicylatoferrisäuren und der Ferrisäure des Salicylsäuremethylesters 71
B. Basen 74
C. Verbindungen der Hexasalicylatotriferribase mit Salicylatoferrisäuren bzw. einer Salicylatoferrosäure . . 85
D. Basisches Disalicylatoferriat mit 1 Mol. Hexasalicylato- und 1 Mol. Hexaacetatotriferribase 92

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552715_0007

Einleitung.

Die übliche Formulierung zahlreicher anorganischer Verbindungen entspricht nicht der Auffassung über ihre Konstitution, welche besonders durch das Studium der Metallammoniakverbindungen in den letzten 20 Jahren gewonnen wurde. Es hat sich gezeigt, daß die gewöhnlichen Konstitutionsformeln nur den sogenannten Verbindungen erster Ordnung gerecht werden. Zu diesen sind zu rechnen Verbindungen, welche im wesentlichen aus zwei Elementen bestehen, wie die Oxyde, Halogenide, Sulfide usw. Aber schon den Hydraten, deren Wasser man häufig als Krystallwasser bezeichnet und ihm damit eine physikalische Rolle zuschreibt, müssen nach den jetzigen Anschauungen ganz andere Konstitutionsformeln zugeschrieben werden. Dasselbe gilt von den Ammoniakadditionsprodukten, von den Doppelsalzen und überhaupt der Mehrzahl der anorganischen Verbindungen.

Im folgenden ist an dem Fall der Eisenchloridhydrate, der Alaune, des Chromisulfates und des Natriumstannat-tri-hydrates auseinandergesetzt, daß diese Verbindungen wesentlich anders konstituiert sind, als die gewöhnliche Formulierung zum Ausdruck bringt.

Die Klärung dieser Verhältnisse erfolgte erstens auf Grund des durch W. Hittorf (1859) aufgestellten Begriffes eines Salzes als eines Elektrolyten, der in wäßriger Lösung den Strom leitet. Hierbei treten an den Elektroden Spaltstücke auf, und man muß annehmen, daß diese in der Lösung wandern, und zwar die einen zur Anode, die andern zur Kathode.

Diese Spaltstücke heißen Anion und Kation und sie

sind für jedes Salz charakteristisch. Später ist durch Arrhenius (1886) gezeigt worden, daß diese Spaltstücke auch ohne daß ein elektrischer Strom hindurchgeht, in der wäßrigen Lösung der Elektrolyte bis zu einem gewissen Grade vorhanden sind. Die Spaltung findet während des Lösungsvorganges statt.

Die Feststellung nun, ob eine Verbindung in wäßriger Lösung überhaupt in Ionen zerfällt und wenn dies geschieht, wie dann das Kation und das Anion zusammengesetzt sind, ist die Grundlage für die Konstitutionsbestimmung aller anorganischen Verbindungen.

Dazu kam zweitens ein genaues Studium der im gewöhnlichen Sinne als komplex bezeichneten Verbindungen; diese unterscheiden sich von den andern dadurch, daß Atome und Molekülreste, die in anderen Verbindungen beweglich sind, in ihnen sehr fest sitzen, wie etwa die Cyan-reste im Kaliumferrocyanid.

Zu diesen Verbindungen gehören in hervorragender Weise die sogenannten Metallammoniakverbindungen. Diese enthalten höchst interessant gebaute Kationen und Anionen. Welche dies bei den einzelnen sind, wurde auf präparativem Wege durch S. M. Jörgensen in den 70er und 80er Jahren, auf physikalischem und präparativem Wege durch A. Werner und seine Schüler seit Beginn der 90er Jahre festgestellt.

Werden in den Metallammoniakverbindungen die Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt, so gelangt man zu den Hydraten und man muß hieraus schließen, daß auch die Wassermoleküle der Hydrate am Bau der Kationen und Anionen beteiligt sind. Der große Unterschied ist nur der, daß die ammoniakhaltigen Ionen fast durchgehends weniger leicht Veränderungen erleiden als die wasserhaltigen Ionen. Hierdurch erklärt sich die späte Erkenntnis der Existenz wasserhaltiger Ionen und die Tatsache, daß es auch jetzt noch in vielen Fällen unmöglich ist, die Zusammensetzung wasserhaltiger Ionen festzustellen.

Im folgenden sind die wichtigsten Ionen, welche die Metallammoniakverbindungen bilden, am Kobalt erörtert, sowie der Übergang von diesen zu den Hydraten, Doppelsalzen und komplexen Säuren.

Die ammoniakreichste Reihe der Kobaltammoniakverbindungen enthält 6 Moleküle Ammoniak auf 1 Atom Kobalt und 3 Säurereste, die stöchiometrische Zusammensetzung z. B. des Chlorids ist $\overset{III}{Co}Cl_3.6NH_3$. Untersucht man diese gelbe Verbindung näher, so findet man, daß sie unzersetzt aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Fügt man Silbernitrat hinzu und filtriert von ausgefälltem Silberchlorid ab, so bekommt man eine Verbindung der Zusammensetzung $Co(NO_3)_3.6NH_3$. Erwärmt man dieses Nitrat mit konzentrierter Schwefelsäure, so entweicht Salpetersäure und man bekommt ein entsprechendes Sulfat. Hieraus geht hervor, daß die Säurereste durch andere vertauscht werden können, ohne daß eines der 6 Ammoniakmoleküle in Mitleidenschaft gezogen wird. Bestimmt man sodann die elektrische Leitfähigkeit eines dieser Salze in etwa $^1/_{125}$ molekularnormaler Lösung, so ist sie von der Größenordnung etwa derjenigen des Aluminiumchlorids und anderer Salze, welche in 4 Ionen zerfallen.

Es kann hiernach sowohl nach dem präparativen Verhalten der Verbindung als nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit keinem Zweifel unterliegen, daß sie in wäßriger Lösung in 4 Ionen zerfällt, und zwar in die 3 Chlorionen (die Anionen) und in ein Kation, welches aus dem Kobaltatom und den 6 Ammoniakmolekülen besteht. Diese letztere Schlußfolgerung eines komplexen, aus Metallatom und Ammoniakmolekülen bestehenden Kations ist auf den ersten Blick ungewohnt, aber derartige Kationen sind bei den Metallammoniakverbindungen so verbreitet, daß dies keine vereinzelte Erscheinung ist. Sie kommt uns nur deshalb fremd vor, weil uns derartig zusammengesetzte Kationen, welche statt Ammoniak andere Verbindungen, wie etwa Wasser enthalten, nicht

so prägnant vor Augen treten. Bei vielen Hydraten liegen sie aber doch vor. Das Auffallende an einem solchen Kation liegt besonders auch darin, daß die Bindung der Ammoniakmoleküle an das Kobaltatom nicht durch gewöhnliche Valenzen zustande kommen kann, da das Kobalt seine drei Hauptvalenzen durch die drei Chloratome, wenn auch in indirekter Bindung, bereits abgesättigt hat. Man muß mit A. Werner annehmen, daß die Ammoniakmoleküle durch eine andere Art von Valenzen, welche man als Nebenvalenzen bezeichnet, an das Kobaltatom gebunden sind. Es hat sich gezeigt, daß ein Metallatom nicht mehr als sechs Nebenvalenzen betätigen kann. Auch Metalloide entwickeln solche Nebenvalenzen, z. B. der Sauerstoff eine einzige.

Das Chlorid einer besonders von Jörgensen untersuchten Reihe von Metallammoniakverbindungen besitzt folgende empirische Zusammensetzung: $CoCl_3.5NH_3.H_2O$. Das Chlorid ist rot gefärbt. Die drei Chloratome verhalten sich wie bei der ersten Verbindung, d. h. sie lassen sich durch andere Säurereste ersetzen, ohne daß die Farbe der Verbindung sich ändert und ohne daß eines der fünf Ammoniakmoleküle und das Wassermolekül austritt. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt wiederum, daß das Salz in vier Ionen zerfallen ist. Hieraus geht hervor, daß in diesem Salz als Kation fungiert eine Verbindung des Kobaltatoms mit fünf Ammoniakmolekülen und einem Wassermolekül.

Man kann nun schrittweise die Ammoniakmoleküle durch Wasser ersetzen bis zu einem Kation, welches aus einem Kobaltatom, vier Wassermolekülen und zwei Ammoniakmolekülen besteht.

Eine Reihe mit einem Kation, welches ein Ammoniakmolekül und fünf Wassermoleküle enthält, existiert nicht.

Auch eine Verbindung des dreiwertigen Kobalts, in welchem sechs Ammoniakmoleküle durch sechs Wassermoleküle ersetzt wäre, gibt es nicht. Man kennt nur den blauen Kobaltialaun, der sechs Doppelmoleküle Wasser

enthält. Dagegen existiert beim Chrom, das gleichfalls das sehr beständige Kation mit 6 Ammoniakmolekülen bildet, ein aus einem Chromatom und sechs Molekülen Wasser bestehendes Kation, welches präparativ faßbar ist und bei einer Reihe violetter Chromisalze das Kation bildet, z. B. beim Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat usw.

Man pflegt die Kationen, welche aus Metallatomen und Ammoniak- bzw. Wassermolekülen bestehen, in eckige Klammern zu schreiben und man nennt solche Kationen

Komplexe.

Die Formeln einiger der im obigen erwähnten Salze werden daher folgendermaßen geschrieben:

$\left[Co(NH_3)_6\right]Cl_3$; Hexamminkobaltichlorid;

$\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3$; Aquopentamminkobaltichlorid;

$\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\Co(H_2O)_4\end{matrix}\right]Cl_3$; Tetraquodiamminkobaltichlorid;

$\left[Cr(H_2O)_6\right]Cl_3$. Hexaquochromichlorid.

Bezüglich der Nomenklatur sei bemerkt, daß ein Ammoniakmolekül, welches mit dem Metallatom verknüpft ist, als „*Ammin*“ bezeichnet wird und ein Wassermolekül als „*Aquo*“. Hiernach sind die obigen Namen verständlich.

Das Chrom ist das einzige Metall, bei welchem der Hexaquokomplex in Beziehung auf seine Beständigkeit den Amminkomplexen an die Seite gestellt werden kann. Es gibt jedoch bei den Metallsalzen zahlreiche Hexahydrate und man nimmt, da in den Metallammoniakverbindungen Wassermoleküle wie Ammoniakmoleküle fungieren können, auch in der wäßrigen Lösung der Hexahydrate die Existenz eines Hexaquokomplexes an, aber dieser tritt bei den einzelnen Verbindungen in präparativer Hinsicht nicht so augenfällig hervor, wie der Hexamminkomplex.

Es existiert ferner eine Metallammoniakverbindung, welche den Namen Purpureokobaltchlorid erhalten hat und welche die Zusammensetzung $CoCl_3.5\,NH_3$ zeigt.

Diese besitzt ein Kation, welches aus einem Kobaltatom, einem Chloratom und fünf Ammoniakmolekülen besteht, während das Anion aus zwei Chloratomen gebildet wird. Dies schließt man aus dem folgenden Verhalten der Verbindung. Die elektrische Leitfähigkeit in wäßriger Lösung ist etwa so groß wie diejenige eines Salzes, welches in drei Ionen zerfällt, wie etwa Bariumchlorid oder Magnesiumnitrat. Fügt man zur wäßrigen Lösung Silbernitrat, so werden von den drei Chloratomen nur zwei gefällt und man erhält eine neue Verbindung der Zusammensetzung $CoCl(NO_3)_2.5NH_3$. Diese zwei Salpetersäurereste kann man nun wieder durch andere Säurereste ersetzen, aber immer bleibt das Chloratom der Verbindung erhalten. Hiernach muß dieses anders gebunden sein als die beiden andern und man nimmt an, daß es direkt an das Kobalt gebunden ist wie die Ammoniakmoleküle. Hiernach besteht das Kation aus einem Kobaltatom, einem Chloratom und fünf Ammoniakmolekülen.

Hieraus wird aber noch ein weiterer Schluß gezogen: Halogenatome, welche in wäßriger Lösung durch Silbernitrat gefällt werden, befinden sich stets in indirekter Bindung mit dem Metallatom; dieses bildet seinerseits mit Ammoniak- oder Wassermolekülen ein komplexes Kation. Die Fähigkeit eines Metallatomes, sich mit Wassermolekülen zu einem komplexen Kation zu vereinigen, ist daher in letzter Linie der Grund der Dissoziation einer Verbindung in wäßriger Lösung in Kation und Anion. Hieraus ist zu schließen, daß die Quecksilberhalogenide in wäßriger Lösung keine Aquokationen zu bilden vermögen.

Was die Nomenklatur von Ionen betrifft, welche Säurereste enthalten wie das Kation des Purpureokobaltchlorids, so werden diese durch den Vokal -o- bezeichnet. Das Purpureokobaltchlorid heißt hiernach Chloropentamminkobaltichlorid und wird wie folgt formuliert:

$$\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2\,.$$

Im Praseokobaltchlorid, dessen Zusammensetzung folgender Formel entspricht: $CoCl_3.4NH_3$, sind zwei Chloratome direkt an das Kobalt gebunden und das komplexe Kation besteht aus eben diesen zwei Chloratomen und den vier Ammoniakmolekülen, während das dritte Chloratom als Anion fungiert. Diese Verbindung zeigt eine Leitfähigkeit wie ein in zwei Ionen zerfallendes Salz, wie etwa Chlorkalium.

Wenn drei Säurereste direkt mit dem Kobalt verbunden sind, so leitet die wäßrige Lösung dieser Verbindung den Strom nicht, sie ist kein Elektrolyt. Zu dieser interessanten Klasse von Metallammoniakverbindungen gehört das Trinitrotriamminkobalt:

$$Co(NO_2)_3.(NH_3)_3.$$

Es existiert des ferneren eine Verbindung folgender Zusammensetzung:

$$Co(NO_2)_3.NO_2K.2NH_3.$$

Aus der Größe ihrer Leitfähigkeit kann man schließen, daß sie in wäßriger Lösung in zwei Ionen zerfällt. Man kann das Kalium durch andere einwertige Metalle oder durch die äquivalente Menge von mehrwertigen Metallen ersetzen. Hierbei bleiben die zwei Ammoniakmoleküle und vier Reste NO_2 stets mit dem Kobalt verbunden. Daß Kaliumnitrit in der Verbindung nicht enthalten ist, geht auch daraus hervor, daß die Verbindung in essigsaurer Lösung ganz beständig ist. Aus alledem muß man schließen, daß bei dieser Verbindung das Kalium das Kation ist, und das Kobalt diesmal ein komplexes Anion bildet, welches somit besteht aus dem Kobaltatom, den zwei Ammoniakmolekülen und den vier NO_2-Resten:

$$\left[\begin{matrix}(NO_2)_4\\Co(NH_3)_2\end{matrix}\right]K,$$

Tetranitrodiamminkobaltisaures Kalium.

Eine Verbindung des Kobalts, deren Anion fünf Säurereste und ein Ammoniakmolekül aufweist, existiert nicht. Eine solche kennt man nur bei den Eisencyan-

verbindungen, von welchen das Trinatriumpentacyanoamminferroat:

$$\left[\begin{matrix}\overset{II}{Fe}(CN)_5\\ NH_3\end{matrix}\right]Na_3 . 6H_2O ,$$

eine solche vorstellt.

Dagegen existieren vom Kobalt Verbindungen, welche sechs Säurereste, aber kein Ammoniakmolekül mehr enthalten. Zu diesen gehört das bekannte „Fischersche Salz“:

$$[Co(NO_2)_6]K_3 ,$$

Trikaliumhexanitrokobaltiat.

Die wäßrige Lösung des entsprechenden Natriumsalzes zeigt die Leitfähigkeit, wie sie einem in vier Ionen zerfallenden Salze zukommt.

Aus der Zusammensetzung der angeführten Verbindungen geht hervor, daß die Summe der mit dem Kobaltatom in den komplexen Ionen, seien sie Anion oder Kation, verbundenen Ammoniak- bzw. Wassermoleküle und Säurereste stets gleich sechs ist. Werner nennt die Zahl der von einem Metallatom in direkter Bindung festgehaltenen, neutralen Moleküle, wie Ammoniak oder Wasser und Säurereste, die Koordinationszahl.

Überträgt man die so gewonnenen Vorstellungen auf die Hydrate, so würde dem Purpureokobaltchlorid das Chlorid eines dreiwertigen Metalles mit fünf Wassermolekülen entsprechen, dem Praseokobaltchlorid ein solches mit vier Wassermolekülen. Derartige Verbindungen existieren beim Chrom. Dem Purpureokobaltchlorid entspricht das grüne Chloropentaquochromisulfat:

$$\left[\begin{matrix}Cr(H_2O)_5\\ Cl\end{matrix}\right]SO_4 .$$

Von diesem Kation gibt es noch mehrere Salze. Dem Praseokobaltchlorid entspricht das grüne Chromchloridhexahydrat:

$$\left[\begin{matrix}Cr(H_2O)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl . 2H_2O ,$$

Dichlorotetraquochromichlorid.

In der letzteren Verbindung wird durch Silbernitrat in salpetersaurer Lösung sogleich nur ein Chloratom gefällt, in dem vorhergehenden entsteht durch Silbernitrat sogleich nur eine ganz schwache Opalescenz. Erst beim Kochen wird dieses Chloratom gefällt. Auch die elektrische Leitfähigkeit entspricht dem hieraus gezogenen Schlusse, daß beide Salze in zwei Ionen zerfallen.

Hieraus geht hervor, daß auch bei den Aquoverbindungen der Fall vorkommt, daß Säurereste sich wie solche verhalten, welche man bei den Metallammoniakverbindungen als in direkter Bindung mit dem Metallatom sich befindend, annimmt und der Folgerung steht nichts im Wege, daß auch andere Hydrate als so konstituiert angesehen werden müssen, wenn auch der Nachweis, daß die Säurereste in direkter Bindung mit dem Metallatom sich befinden, nicht gelingt. Es gibt auch solche unter den Metallammoniakverbindungen, deren direkt gebundene Säurereste schnell ins Anion wandern, während Wassermoleküle an ihre Stelle treten.

Dies läßt sich bei einigen von diesen durch die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zeit konstatieren. Wenn aber eine solche Hydratation sehr rasch erfolgt, wird man nicht imstande sein, sie nachzuweisen.

Damit komme ich auf die Frage der Konstitution der Eisenchloridhydrate zurück. Für das Hexahydrat wäre die einfachste Annahme über seine Konstitution, daß es ein Hexaquosalz ist und somit den Hexamminverbindungen entspricht. Die sofortige Fällbarkeit der Chloratome durch Silbernitrat würde mit dieser Annahme übereinstimmen. Dagegen ist es mit ihr nicht zu vereinbaren, daß das Ferrinitrat blaßrot ist und der Eisenammoniakalaun blaßviolett.

Dazu kommt, daß einige in der früheren Bezeichnungsweise als Doppelsalze formulierten Verbindungen des Eisenchlorids bekannt sind, aus deren Verhalten hervorgeht, daß das Eisenchlorid in wäßriger Lösung säureresthaltige Kationen bildet, welche bei den Kobalt-

ammoniakverbindungen dem Purpureo- und Praseokobaltchlorid entsprechen.

Die erste derselben erhält man aus einer Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure und Eisenchlorid in Wasser in orangegelben Blättchen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$PtCl_4 . FeCl_3 . 10\,H_2O .$$ [1])

Aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes wird durch Ammoniumchlorid das bekannte gelbe Ammoniumchloroplatinat, durch Silbernitrat ein Gemenge des gelben Silberchloroplatinates, Ag_2PtCl_6, mit Silberchlorid gefällt.

Hieraus muß man schließen, daß in der Verbindung das Anion der Platinchloridchlorwasserstoffsäure $[PtCl_6]$ vorhanden ist. Das siebente Chloratom des Salzes muß hiernach mit dem Eisen verbunden sein in Form eines komplexen wasserhaltigen Kations.

Wenn dem Eisen in diesem Kation die Koordinationszahl 6 zukommt, müßten außer dem Chloratom noch fünf Wassermoleküle in dem Kation sich befinden. Das Salz enthält aber 10 Mol. Wasser. Dies erklärt man meist jetzt so, daß Doppelwassermoleküle die Koordinationsstellen besitzen, wie dies auch bei der sogleich zu beschreibenden Eisenverbindung und bei anderen derartigen Salzen (s. u. die Alaune) der Fall ist. Nach alledem entspricht die Zusammensetzung des Kations folgender Formel:

$$\left[\begin{matrix}Fe(H_4O_2)_5\\ Cl\end{matrix}\right],$$

und das Doppelsalz ist das Chloroplatinat der diesem Kation entsprechenden Base:

$$\left[\begin{matrix}Fe(H_4O_2)_5\\ Cl\end{matrix}\right]PtCl_6 .$$

Hieraus geht hervor, daß das Eisenchlorid in wäßriger Lösung ein dem Purpureokobaltchlorid entsprechen-

[1]) Nilson, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1058 (1876).

des Kation zu bilden vermag, mit Wasser anstatt mit Ammoniakmolekülen:

$$\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]; \qquad \left[\begin{matrix}Fe(H_4O_2)_5\\Cl\end{matrix}\right].$$

Das andere Eisenchloriddoppelsalz erhält man aus einer Lösung von Antimonpentachlorid und Eisenchlorid in Salzsäure in großen orangegelben, quadratischen Pyramiden. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$SbCl_5 . FeCl_3 . 8\,H_2O .$$ [1])

Fügt man zu ihrer wäßrigen, frisch bereiteten, schwach salpetersauren Lösung Silbernitrat und filtriert sogleich, so werden von den acht Chloratomen nur zwei gefällt. Im Filtrat befinden sich noch sechs, welche erst beim Erwärmen der Lösung niedergeschlagen werden.

Andererseits ist eine Hexachlorantimonsäure:

$$SbCl_6H . 4{,}5\,H_2O$$ [2])

in festem Zustande bekannt, aus deren Lösung in sehr verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat nur ein Drittel bis ein halbes Chloratom gefällt wird.

Hieraus geht hervor, daß das Anion dieser Säure in wäßrig-salpetersaurer Lösung aus einem Antimonatom und sechs Chloratomen besteht:

$$[SbCl_6] .$$

Da aus der obigen Verbindung, wie erwähnt, mit Silbernitrat nur zwei Chloratome gefällt werden, muß auch in ihr das Anion $SbCl_6$ angenommen werden und die noch übrigen zwei Chloratome müssen mit dem Eisen und den Wassermolekülen zusammen das komplexe Kation bilden. Wenn dem Eisen in dieser Verbindung die Koordinationszahl 6 zukommt, muß das Kation außer den zwei Chloratomen noch vier Wassermoleküle enthalten. Das Salz weist aber acht Wassermoleküle auf.

[1]) Weinland und Feige, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 255 (1903).

[2]) Weinland und Schmid, Zeitschr. anorg. Chem. **44**, 37 (1905).

Hiernach ist es wahrscheinlich, daß vier Doppelmoleküle Wasser die Koordinationsstellen besetzen, wie dies auch bei der ersten Verbindung der Fall ist.

Demnach kommt dem Kation die Formel:

$$\left[\begin{matrix}Fe(H_4O_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$$

zu und die Verbindung ist das Salz der Hexachlorantimonsäure mit diesem Kation:

$$\left[\begin{matrix}Fe(H_4O_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right][SbCl_6] .$$

Aus der Existenz dieser Verbindung geht hervor, daß das Eisenchlorid in wäßriger Lösung außer dem oben besprochenen Monochlorodipentaquokation noch ein Dichloroditetraquokation bildet, welches dem Kation des Praseokobaltchlorids entspricht:

$$\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right] ; \qquad \left[\begin{matrix}Fe(H_4O_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right] .$$

Aus alledem ergibt sich, daß in der wäßrigen Lösung des Eisenchlorids nicht, wie man in der Regel annimmt, lediglich undissoziiertes Eisenchlorid und Ionen Fe und Cl sich befinden, sondern komplexe Kationen, welche Chloratome und Wassermoleküle enthalten, und durchaus den allerdings viel leichter nachweisbaren Kationen gewisser Metallammoniakverbindungen entsprechen. Aus der wäßrigen Lösung werden nämlich, wie schon erwähnt, durch Silbernitrat alle drei Chloratome sogleich gefällt. Hieraus geht aber nicht hervor, wie aus dem vorhergehenden erhellt, daß die Chloratome sämtlich ionogen gebunden sind, sondern vielmehr, daß die Hydratation (Ersatz durch Chloratome durch Wassermoleküle) äußerst rasch erfolgt. Es war oben erwähnt worden, daß bei dem Praseokobaltchlorid diese Hydratation langsam und daher in meßbarer Weise erfolgt. Hiernach geht als wichtiger Schluß hervor, daß man jetzt die Bezeichnung „Komplex“ nicht mehr wie früher ausschließlich denjenigen Anionen und Kationen zuerkennen darf, welche eine ungewöhnliche Beständigkeit zeigen, wie z. B.

das Hexamminkobaltkation und das Hexacyaneisenanion, sondern vielmehr auch diejenigen zusammengesetzten Kationen und Anionen, deren Bestandteile sehr beweglich sind, wie z. B. die Aquokationen und die Anionen der Doppelsalze, als Komplexe ansehen muß.

Man kann jetzt die Frage zu beantworten suchen, welche komplexe Kationen dem Ferrinitrat und dem Eisenalaun zukommen. Die Zusammensetzung beider Verbindungen ist folgende:

$$Fe(NO_3)_3 . 9\,H_2O;\ FeK(SO_4)_2 . 12\,H_2O.$$

Die Farbe beider Verbindungen ist eine ähnliche, nämlich blaßrot und blaßviolett.

Dies spricht nach den Erfahrungen bei den Metallammoniakverbindungen für ein ähnlich zusammengesetztes Kation, denn mit der Änderung des Komplexes tritt so gut wie immer auch Änderung der Farbe ein.

Es ist selbstverständlich, daß allen Alaunen ein und derselbe Komplex zukommen muß. Man kennt beim Chrom außer dem violetten Alaun grüne Chromisulfate, welche sich dadurch vom gewöhnlichen violetten Chromisulfat und dem Chromalaun unterscheiden, daß die Schwefelsäurereste durch Bariumchlorid nicht gefällt werden, während dies bei den violetten Chromisulfaten und dem Chromalaun der Fall ist.

Aus der Auseinandersetzung über die Eigenschaften der Säurereste bei den Metallammoniakverbindungen (s. o. S. 3) geht hervor, daß Säurereste, welche analytisch nicht ohne weiteres nachweisbar sind, als in direkter Bindung mit dem Metallatom befindlich angenommen werden. Hieraus muß geschlossen werden, daß dies bei den grünen Chromisulfaten auch der Fall ist nicht dagegen bei den violetten und beim Chromalaun.

Wie das grüne Chromisulfat verhalten sich die von Recoura[1]) entdeckten Chromischwefelsäuren, z. B.:

$$Cr(SO_4)_3H_3.$$

[1]) Recoura, Ann. chim. phys. (7) 4, 494 (1895).

Die Konstitution der letzteren Säure ist hiernach fraglos:

$$[Cr(SO_4)_3]H_3.$$

Ihr Anion entspricht durchaus demjenigen des oben erwähnten Trikaliumhexanitrokobaltiates. Die violetten Sulfate können hiernach *nicht* ein Schwefelsäure haltiges Kation enthalten und sie müssen den Hexamminverbindungen entsprechen. Da aber der Chromalaun 12 Mol. Wasser enthält, müssen in ihm wie in den oben beschriebenen Eisenchloriddoppelsalzen Doppelwassermoleküle enthalten sein.

Dasselbe gilt natürlich von allen anderen Alaunen, deren Kation hiernach besteht aus dem dreiwertigen Metallatom und den sechs Doppelwassermolekülen:

$$\left[\overset{III}{Me}(H_4O_2)_6\right].$$

Im Anion befinden sich die zwei Schwefelsäurereste. Das Kaliumatom bildet ein zweites Kation in der wäßrigen Lösung des Salzes. Hiernach ist die Formel der Alaune die folgende:

$$\left[\overset{III}{Me}(H_4O_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4\,I\\SO_4Me\end{matrix}.$$

Das Ferrinitrat, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, muß entsprechend seiner Farbe gleichfalls zu den Hexaquosalzen gehören. Wie die drei noch übrigen Wassermoleküle gebunden sind, läßt sich zurzeit nicht angeben. Es ist noch besonders zu bemerken, daß das Eisenchlorid, das in wäßriger Lösung Chloroaquokationen bildet (s. o. S. 12), ganz anders gefärbt ist, als Ferrinitrat und Eisenalaun.

Vom dreiwertigen Eisen kennt man außerdem ein saures Ferrisulfat[1]) folgender Formel:

$$Fe(SO_4)_2H.4H_2O.$$

Diese in beinahe farblosen Blättchen krystallisierende Verbindung mit dem niedrigen Wassergehalt entspricht den grünen Chromischwefelsäuren. Beide Schwefelsäurereste bilden in diesem Fall mit dem Eisen zusammen ein

[1]) Recoura, Compt. rend. 137, 118 (1903).

komplexes Anion, die Verbindung stellt eine Disulfatoferrisäure

$$[Fe(SO_4)_2]H + 4H_2O$$

vor.

Wie man sieht, entspricht diese Säure, wenn man vom Wasser absieht, stöchiometrisch durchaus dem Eisenkaliumalaun, nach Ersatz des Kaliums durch Wasserstoff. Man könnte daher den Alaun als Kaliumsalz dieser Säure ansehen. Daß dies irrtümlich ist, geht aus dem vorhergehenden hervor. Erst die aus dem Studium der Metallammoniakverbindungen gewonnenen Vorstellungen machen es möglich, die Konstitution derartiger Sulfate befriedigend zu klären. Die bisher üblichen gewöhnlichen Formeln dieser Verbindungen werden ihren Eigenschaften in keiner Weise gerecht.

Es sei hier hinzugefügt, daß in den Doppelsalzen vom Typus des Mohrschen Salzes ein Hexaquokation enthalten ist, daß sie also zu den Hexamminverbindungen gehören und daß ihnen folgende Konstitutionsformel zukommt:

$$\left[\begin{matrix}\text{II}\\ Me(H_2O)_6\end{matrix}\right]\begin{matrix}\text{I}\\ SO_4Me\\ \text{I}\\ SO_4Me\end{matrix}.$$

Es bleibt noch die Besprechung der Konstitution des Natriumstannattrihydrates übrig. Wie Bellucci und Parravano[1]) feststellten, lassen sich die 3 Mol. Wasser erst durch starkes Erhitzen (über 140°) vertreiben, dabei wird das Salz in kaltem Wasser unlöslich und heißes Wasser spaltet in Zinnsäure und Natriumhydroxyd. Hieraus muß geschlossen werden, daß das Wasser am Aufbau des Moleküls beteiligt ist. Die 3 Mol. Wasser können sich so an den Rest SnO_3 anlagern, daß ein Anion $Sn(OH)_6$ entsteht und Bellucci und Parravano sind geneigt, dem Natriumstannat eine Formel mit diesem Anion zu verleihen:

$$[Sn(OH)_6]Na_2.$$

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 45, 142 (1905).

Das Salz ist hiernach Dinatriumhexahydroxostannat. Damit wird dieses Salz den Hexachlorostannaten an die Seite gestellt, insofern sie aus diesen durch Ersatz der Chloratome durch Hydroxylgruppen entstehen. Dieselbe Konstitution ist nun den Plumbaten und Platinaten zuzuschreiben. Dabei ist besonders hervorzuheben, daß von den Chloroplatinaten mehrere Übergänge zu den Hydroxoplatinaten bestehen. In diesem Falle beteiligt sich also das Wasser nicht wie bei den obigen an der Bildung des komplexen Kations, sondern an derjenigen des komplexen Anions. Hieraus ist ersichtlich, daß dem bisher als Krystallwasser angesehenen Wasser eine wichtige Rolle beim Bau der Salze zukommt.

Während außer den Chromiaquo- und den Chromisäurerestkomplexen die große Mehrzahl der Komplexe der anderen anorganischen Salze wenig beständig und präparativ nicht ausgezeichnet sind, sind in den letzten Jahren einige komplexe Kationen von Schwermetallatomen mit organischen Säuren, sowie einige Anionen von Schwermetallen mit Phenolen beobachtet worden, welche sich durch große Beständigkeit auszeichnen.

Der erste derartige Fall wurde bei den Chromiacetaten beobachtet. Es existiert dort eine scheinbar kompliziert zusammengesetzte, grüne Hexaacetatotrichromibase:

$$[Cr_3(CH_3COO)_6]OH_3\,^1),$$

von welcher sich zahlreiche Salze haben darstellen lassen, z. B. das sehr charakteristische Chloroplatinat:

$$\left[\begin{matrix}Cr_2(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\frac{PtCl_6}{2} + 5\,H_2O\ .$$

Dieselbe Hexaacetatobase bildet das dreiwertige *Eisen*. Diese Hexaacetatotriferribase[2]) ist tiefrot gefärbt und sie liegt der bekannten Essigsäureeisenreaktion zugrunde. Es wurden dann beim Chrom noch andere der-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3236 (1908); **42**, 2997 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3881 (1909); Zeitschr. f. anorg. Chem. **66**, 157 (1910); **67**, 250 (1910).

artige Basen aufgefunden, die alle zwar drei Chromatome aber weniger als sechs Essigsäurereste enthalten.[1])

Außerdem wurden beim Eisen pyridin- und essigsäurehaltige Kationen beobachtet, welche vier Eisenatome im Kation aufweisen, z. B. folgendes Tetrachlorid:[2])

$$\left[\begin{matrix}Fe_4(CH_3COO)_6\\(Pyr.)_3\\O\end{matrix}\right]Cl_4.$$

Wie oben schon erwähnt, sind neuerdings auch überaus beständige Komplexe von Schwermetallen mit einem Phenol aufgefunden worden, und zwar mit dem Brenzkatechin. Es handelt sich hier um komplexe Anionen, d. h. Säuren. Es konnten Alkalisalze zweier Säuren isoliert werden, nämlich einer tiefroten Tribrenzkatechinferrisäure[3])

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3,$$

und einer violetten Dibrenzkatechinferrisäure:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]H.$$

Eine dem Trichromi- und Triferrihexaacetatokomplex entsprechende Base war bisher von einer aromatischen Säure nicht beobachtet worden. Ich habe daher die Benzoesäure in dieser Hinsicht untersucht und gefunden, daß die Ferribenzoate zum größten Teil von einer sehr beständigen Hexabenzoatotriferribase sich ableiten, von welcher sich sehr gut krystallisierte Salze mit anorganischen Säuren haben darstellen lassen. Einige leiten sich von benzoesäureärmeren Benzoatotriferribasen ab.

Ich habe dann außerdem eine Phenolcarbonsäure, nämlich die Salicylsäure, in Beziehung auf ihre Fähigkeit, mit Eisen komplexe Kationen und Anionen zu bilden, untersucht. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß die Salicylsäure als Carbonsäure zur Bildung einer Base, welche der Hexabenzoatobase entspricht, nämlich der Hexasalicylatobase befähigt ist, daß sie aber andererseits

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **75**, 293 (1912).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**, 402 (1913).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 148 (1912); **45**, 1113 (1912).

als Phenolcarbonsäure Salicylatoferrisäuren zu bilden imstande ist, nämlich die einbasische Disalicylatoferrisäure, und die dreibasische Trisalizylatoferrisäure.

Dementsprechend gibt der Salicylsäuremethylester mit Eisen nur eine komplexe Säure, nämlich die einbasische Tetramethylsalicylatoferrisäure, und die o-Methoxybenzoesäure gibt nur die wiederholt genannte Hexabase.

Die bekannte Salicylsäureeisenchloridreaktion kommt Salzen der Disalicylatoferrisäure mit Ferrikationen einfacherer oder komplizierterer Zusammensetzung zu.

Wie die Salicylsäure, so bilden auch die m- und p-Oxybenzoesäure die Triferrihexabase.

Endlich wurde eine komplexe Säure des *zweiwertigen* Eisens mit der Salicylsäure beobachtet, nämlich die zweibasische Disalicylatoferrosäure.

I. Über komplexe Eisenverbindungen der Benzoesäure.

Es war oben in der Einleitung (S. 16) erwähnt worden, daß der bekannten *Essigsäure-Eisenchloridreaktion* die Bildung einer komplexen *Hexaacetatotriferribase* zugrunde liegt, und daß die in krystallisiertem Zustande erhaltenen Ferriacetate Acetate jener Base vorstellen. Man erhält z. B. aus einer Lösung von Ferrihydroxyd in Eisessig das Monoacetat der Base:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + H_2O\,.$$

Ich erwähne von Salzen dieser Basen noch das sehr charakteristische, ausgezeichnet krystallisierte, ziegelrote Chloroplatinat:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]{}^1/_2PtCl_6 + 5H_2O\,.$$

Ich habe nun eine aromatische Säure, nämlich die *Benzoesäure*, in Beziehung auf die Fähigkeit, mit Eisen derartige basische Komplexe zu bilden, untersucht und hierbei festgestellt, daß den *Ferribenzoaten* gleichfalls komplexe *Benzoatotriferribasen* zugrunde liegen, und zwar der Mehrzahl von ihnen die der obigen Acetatobase durchaus analoge Hexabenzoatotriferribase:

$$[Fe_3(C_6H_5COO)_6](OH)_3\,.$$

Außerdem beobachtete ich noch benzoesäureärmere Ferribenzoate, welche vielleicht Benzoate einer *Pentabenzoato*-(B) und einer *Tribenzoatoferribase* (C) vorstellen:

B: $[Fe_3(O_6H_5COO)_5](OH)_4$; **C:** $[Fe_3(C_6H_5COO)_3](OH)_6$.

Es hat sich gezeigt, daß besonders die Hexabenzoatobase zur Bildung einer großen Anzahl von ausgezeichnet krystallisierten Benzoaten, sowie von Salzen

anorganischer Säuren befähigt ist. Aber auch von der Penta- und Tribenzoatobase konnten sehr schön krystallisierte Benzoate erhalten werden.

Was zunächst die Angaben der *Literatur* über Ferribenzoate betrifft, so stammen sie größtenteils von Berzelius[1]). Er beschreibt mehrere amorphe Benzoate, die er durch Zusatz von Alkalibenzoat zu Eisenchloridlösungen, die mit mehr oder weniger Ammoniak bzw. Alkali versetzt waren, darstellte. In einem derselben fand Hisinger einen Eisengehalt von 16,8 Proz., die Benzoesäure scheint er nicht bestimmt zu haben. Dann gibt Berzelius an, durch Auflösen von Eisenoxyd in wäßriger Benzoesäure gelbe Krystallnadeln erhalten zu haben. Auch von diesen scheint eine Analyse nicht ausgeführt worden zu sein. Nach meinen Beobachtungen kann man auf diese Weise nicht zu einem krystallisierten Ferribenzoat gelangen: Beim Kochen von Ferrihydroxyd mit einer wäßrigen Lösung von Benzoesäure wird jenes anscheinend nicht verändert, und es geht keine Spur Eisen in Lösung.

Viel später schreibt Sestini[2]) in einer Arbeit über Benzoate, daß er krystallisierte Ferribenzoate nicht habe darstellen können. Weitere Angaben über Ferribenzoate in präparativer Hinsicht habe ich nicht finden können, auch der bekannte *fleischrote Niederschlag*, den man aus Ferrisalz und Alkalibenzoat erhält und der zum qualitativen Nachweis der Benzoesäure dient, scheint noch nicht analysiert worden zu sein.

Ich habe die Untersuchung der Ferribenzoate von dem zuletzt genannten, leicht zugänglichen amorphen Benzoat aus begonnen.

Fügt man zu einer verdünnten Lösung von Natrium-

[1]) Diese älteren Angaben finden sich am ausführlichsten mitgeteilt in dem Handbuch der organischen Chemie von L. Gmelin, Bd. 3, S. 32 (1859); in den neueren Handbüchern von Beilstein und Fehling ist darüber ziemlich kurz referiert.

[2]) Bull. **13**, 448 (1870); Zentralbl. **6**, 668 (1870).

benzoat (3 Mol.) eine solche von Eisenchlorid (1 Mol.) und saugt den erhaltenen fleischroten Niederschlag ab, so reagiert die ablaufende, farblose Flüssigkeit sauer infolge eines Gehaltes an freier Benzoesäure. Hieraus geht hervor, daß der Niederschlag nicht ein neutrales Ferribenzoat vorstellen kann. Wäscht man nun dieses Ferribenzoat so lange mit kaltem Wasser aus, bis Silbernitrat nur noch eine Opalescenz zeigt, dann enthält es auf 3 Atome Eisen etwas mehr als 7 Benzoesäurereste:[1])

$$Fe_3(C_6H_5COO)_7(OH)_2 .$$

Dieses Benzoat (sorgfältig getrocknet) diente mir als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller andern Salze. Während es in Wasser so gut wie unlöslich ist, wird es, wie ich gefunden habe, von den meisten organischen Lösungsmitteln gelöst, insbesondere von Chloroform, Aceton und absolutem Alkohol, weniger von Benzol und Äther.[2]) Aus diesen Lösungen erhält man, zum Teil unter Zusatz von Benzoesäure, die krystallisierten Benzoate.

Im folgenden sind zunächst die außer Benzoesäure noch eine andere Säure enthaltenden Salze beschrieben, weil aus ihrer Zusammensetzung hervorgeht, daß die ihnen zugrunde liegende Base eine *Hexabenzoatotriferribase* ist. Sodann werde ich die Benzoate dieser Base und schließlich diejenigen der Penta- und Tribenzoatotriferribase besprechen.

A. Salze der Hexabenzoatotriferribase.

Aus Lösungen des Ausgangsbenzoats in mit Überchlorsäure versetztem Alkohol konnte ich, je nachdem der alkoholischen Lösung noch Wasser hinzugefügt wurde, die folgenden vier Überchlorsäure enthaltenden Ferribenzoate isolieren:

---

[1]) Genau 7,12, s. u. S. 60.

[2]) Die Löslichkeit dieses Ferribenzoates in fetten Ölen ist bekannt; derartige Lösungen werden medizinisch verwendet.

1. $Fe_3(C_6H_5COO)_6(OH)_2(ClO_4) + 3H_2O$,
2. $Fe_3(C_6H_5COO)_7(OH)(ClO_4) + H_2O$,
3. $Fe_6(C_6H_5COO)_{13}(OH)_3(ClO_4)_2 + 5H_2O$,
4. $Fe_9(C_6H_5COO)_{19}(OH)_5(ClO_4)_3 + 6H_2O$.

Diese Salze sind vorzüglich krystallisiert, drei von ihnen sind orange, eins ist rot gefärbt.

Aus einer Lösung des Ausgangsbenzoats in starkem Alkohol, in welchem *Platinchloridchlorwasserstoffsäure* gelöst ist, erhält man ein in braunen, langen, rechtwinkligen Tafeln krystallisierendes Salz folgender Zusammensetzung:

$$Fe_6(C_6H_5COO)_{12}(OH)_4(PtCl_6) + 4H_2O.$$

Lösungen des Ausgangsbenzoats in Alkohol, dem *Salpetersäure* hinzugefügt wurde, liefern ohne Zusatz von Wasser das erste, mit Zusatz davon das zweite der beiden folgenden rötlichgelben, sehr schön krystallisierten Nitrate:

$$Fe_6(C_6H_5COO)_{13}(OH)_3(NO_3)_2 + 3H_2O,$$
$$Fe_{12}(C_6H_5COO)_{25}(OH)_7(NO_3)_4 + 7H_2O.$$

Von allen diesen Salzen enthält keines weniger als sechs Benzoesäurereste auf drei Eisenatome; hieraus glaube ich schließen zu können, daß diese sechs Benzoesäurereste nichtionogen an die drei Eisenatome gebunden sind, daß demnach dem Kation (I) bzw. der Base (II) dieser Salze folgende Zusammensetzung zukommt:

I. $[Fe_3(C_6H_5COO)_6]$; II. $[Fe_3(C_6H_5COO)_6](OH)_3$.

Hierfür spricht auch die analoge Zusammensetzung des *Ferri-* und *Chromiacetatokations* (s. o. S. 19).

Hiernach ist das erste der obigen Perchlorate als Perchlorat, das zweite als Perchloratbenzoat jener Base anzusehen; die beiden anderen repräsentieren Verbindungen von einem bzw. zwei Mol. Perchlorat mit je einem Mol. Perchloratbenzoat[1]):

1. $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 + 3H_2O$,

[1]) Derartige Doppelverbindungen wurden auch bei den Salzen der Hexaacetatotriferri(chromi)base beobachtet; s. z. B. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3002 (1909); Z. anorg. Chem. **67**, 250 (1910); ebenda **75**, 326 (1912).

2. $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right]C_6H_5COO + H_2O,$
$\quad\quad\quad

Dasselbe Benzoat, aber mit zwei Mol. Wasser erhält man, wenn man ebenso wie bei dem ersteren verfährt, aber statt mit Benzol mit Äther extrahiert. Es bildet orange gefärbte Säulen.

Zu einem *Monobenzoat mit* $2^1/_2$ *Mol. Wasser* gelangt man, indem man das Ausgangsbenzoat mit Aceton, welches in der Kälte mit Benzoesäure gesättigt wurde, in der Siedehitze am Rückflußkühler während mehrerer Stunden behandelt:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 2H_2O.$$

Es bildet nach dem Trocknen ein glänzendes, dunkelrotorange gefärbtes Krystallmehl.

Ein Monobenzoat mit $^1/_2$ *Mol. Wasser* erhält man auf einem umständlichen Wege, den ich im experimentellen Teil beschreiben werde (S. 63).

Außerdem gehört hierher das Ausgangsbenzoat, das im wesentlichen ein wasserfreies Monobenzoat der Base vorstellt (S. 60).

Ich habe sodann drei Benzoate beobachtet, welche als Verbindungen von je 1 Mol. Dibenzoat mit 1, 2 und 3 Mol. Monobenzoat anzusehen sind:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO,$$

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + 2\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 2H_2O,$$

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + 3\left[\begin{matrix}Fe_3C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 6H_2O.$$

Man erhält sie aus dem Ausgangsbenzoat teils mit Benzol, teils mit 96 prozentigem Alkohol und Benzoesäure, teils mit absolutem Alkohol allein. Die Einzelheiten hierüber siehe im experimentellen Teil.

Daraus, daß mehrere dieser Benzoate *frei von Wasser* sind, geht hervor, daß das Kation kein Wasser enthält, und daß das Wasser der wasserhaltigen Salze zum Anion gerechnet werden muß. Indessen haften diese Wassermoleküle teilweise doch ziemlich fest, insofern sie im

Vakuum über Schwefelsäure und bei einer Temperatur von etwa 40° sich nicht verflüchtigen.

Die Existenz eines Tribenzoates der Base beweist, daß sie, obwohl sie in der Regel nur ein- und zweisäurig ist, auch *dreisäurig* auftreten kann.

Als sehr charakteristisches Salz von ihr erscheint besonders das *braune Chloroplatinat*, welches schon an seiner Krystallform — es bildet lange, rechtwinklige Tafeln — erkannt werden kann; auch ist es leicht darstellbar.

B. Salze der Pentabenzoatotriferribase.

Es war oben (S. 24) erwähnt worden, daß man durch Kochen des Ausgangsbenzoates mit Aceton und Benzoesäure das Monobenzoat der Hexabenzoatobase erhält. Erhitzt man dagegen das Ausgangsbenzoat mit Aceton allein längere Zeit am Rückflußkühler, so bildet sich ein sehr gut krystallisiertes Benzoat, welches auf drei Atome Eisen nur sechs Benzoesäurereste enthält:

$$Fe_3(C_6H_5COO)_6(OH)_3 + {}^1/_2\,H_2O.$$

Es bildet ein braunoranges, krystallinisches Pulver.

Dasselbe Salz mit *ein Mol. Wasser* erhält man, indem man das aus einer Lösung des Ausgangsbenzoats in Aceton auskrystallisierte, nicht einheitliche Benzoat aus Chloroform umkrystallisiert. Es ist etwas dunkler gefärbt als das vorhergehende Salz.

Die beiden folgenden Salze enthalten zwar mehr Benzoesäure als die eben genannten, aber weniger als das Monobenzoat der Hexabenzoatobase (Fe:C_6H_5COO wie 3:7):

$$Fe_6(C_6H_5COO)_{13}(OH)_5 + 2H_2O,$$
$$Fe_{12}(C_6H_5COO)_{25}(OH)_{11} + H_2O.$$

Das erstere scheidet sich aus einer Lösung der oben (S. 24) angeführten Doppelverbindung je eines Moleküls Mono- und Dibenzoat der Hexabenzoatobase in Aceton aus.[1])

[1]) Die Darstellung des zweiten siehe im experimentellen Teil S. 69.

Wie man aus der Bildungsweise dieses und der beiden vorhergehenden Salze ersieht, besteht bei den Salzen der Hexabenzoatobase eine Tendenz, in ihren Lösungen in Chloroform und Aceton Benzoesäure abzugeben.

Das Benzoat mit sechs Benzoesäureresten auf drei Eisenatome konnte entweder die freie Hexabenzoatobase sein, oder aber es konnten einer bzw. mehrere Benzoesäurereste ionogen, d. h. durch andere Säurereste ersetzbar, gebunden sein. Um diese Frage zu entscheiden, untersuchte ich, ob Platinchloridchlorwasserstoffsäure mit dem Benzoat das Chloroplatinat der Hexabenzoatobase (s. o. S. 23) oder das Chloroplatinat einer benzoesäureärmeren Base liefert. Es zeigte sich, daß das erstere der Fall ist. Hieraus könnte man schließen, daß das Benzoat die freie Hexabenzoatobase vorstellt. Dieser Schluß ist indessen nicht berechtigt, da, wie ich im nächsten Abschnitt mitteilen werde (s. S. 28), auch Ferribenzoate, die an Benzoesäure noch wesentlich ärmer sind, mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure das Chloroplatinat der Hexabenzoatobase geben. Desgleichen erhält man durch Einwirkung von Überchlorsäure auf die an Benzoesaure ärmeren Ferribenzoate Perchlorate der Hexabenzoatobase. Diese anorganischen Säuren begünstigen die Bildung der letzteren Base. Erhitzt man nämlich Ferrihydroxyd mit einer alkoholischen Lösung von Benzoesäure und Überchlorsäure, so erhält man ein Perchlorat der Hexabenzoatotriferribase.

Daß Benzoesäurereste aus dem Kation der Hexabenzoatobase leicht auswandern, ist daraus ersichtlich, daß das im nächsten Abschnitt (S. 28) beschriebene Ferribenzoat, welches auf drei Eisenatome nur vier Benzoesäurereste enthält, aus dem Ausgangsbenzoat (3:7) durch wäßrigen Alkohol entsteht. Hiernach ist es nicht auffallend, wenn auch in Aceton Benzoesäurereste aus dem Kation auswandern. Ich bin daher geneigt, in dem Benzoat 3:6 einen Benzoesäurerest ionogen anzunehmen

und es somit als Benzoat einer Pentabenzoatotriferribase anzusehen:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + {}^1/_2 \text{ bzw. } 1\,H_2O\,.$$

Hierfür möchte ich noch anführen, daß die analoge Base bei den Chromipropionaten[1]) mit Sicherheit, bei den Chromiacetaten[2]) mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen ist.

Die beiden o. S. 25 angeführten Ferribenzoate 6:13 und 12:25 sehe ich als Verbindungen der Monobenzoate der Penta- und der Hexabenzoatobase an, und zwar das erstere als eine Verbindung von je einem Mol. des Monobenzoates der beiden Basen und das letztere als eine solche von drei Mol. Monobenzoat der Pentabase und ein Mol. Monobenzoat der Hexabase:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 2\,H_2O\,,$$

$$3\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + H_2O\,.$$

C. Benzoat der Tribenzoatotriferribase.

Aus dem im vorhergehenden Abschnitt Mitgeteilten ergab sich, daß die Hexabenzoatobase in Acetonlösung die Neigung besitzt, Benzoesäurereste abzuspalten, so daß eine Pentabenzoatobase entsteht. Diese Eigenschaft zeigt die Hexabenzoatobase in wäßrigem Alkohol in noch größerem Maße als in Aceton. Der Alkohol muß wenigstens 4 Proz. Wasser enthalten, in absolutem Alkohol und in solchem von 98 Proz. findet eine Abspaltung von Benzoesäure nicht statt. Ich habe die Menge des Wassers bis auf 25 Proz. gesteigert und hierbei gefunden, daß die Zusammensetzung des Benzoates von der Menge des Wassers im Verhältnis zum Benzoat und von der Temperatur abhängt. Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Abspaltung der Benzoesäure nur langsam statt,

[1]) Z. anorg. Ch. **69**, 158 (1910).
[2]) Z. anorg. Ch. **75**, 304 (1912),

rascher beim Sieden. Die so erhaltenen Benzoate bilden braune bis ockerfarbene, mikrokrystallinische Pulver; sie stellen aber kein einheitliches Benzoat vor, insofern der Eisengehalt zwischen 26,8 und 30,5 Proz. schwankt. Daß sie aber viel benzoesäureärmer sind, als die Benzoate der Hexa- und Pentabenzoatobase, geht daraus hervor, daß einem solchen Eisengehalt Ferribenzoate entsprechen, welche nicht mehr als drei Benzoesäurereste auf drei Eisenatome enthalten können.

Aus der Lösung dieses Gemenges basischer Benzoate in Aceton erhielt ich nun ein ausgezeichnet krystallisiertes Benzoat, welches auf *drei Atome Eisen vier Benzoesäurereste* enthält, und welches infolge von Wasseraustritt aus den Hydroxylgruppen teilweise anhydrisiert ist:

$$Fe_3(C_6H_5COO)_4O(OH)_3.$$

Es bildet braune, sechsseitige Säulen mit aufgesetzter Pyramide.

Die Mutterlauge liefert zunächst noch einige krystallisierte, aber nicht einheitliche Benzoate und schließlich einen lackartigen Rückstand.

Das an Benzoesäure ärmste, in krystallisiertem Zustande von mir erhaltene Ferribenzoat ist somit das säulenförmige Benzoat 3 : 4.

Um darüber Aufschluß zu bekommen, ob vielleicht einer der Benzoesäurereste dieses Benzoates als Ion fungiert, oder ob alle nicht-ionogen gebunden sind, untersuchte ich, welches Salz dasselbe mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure gibt. Dabei erhielt ich, wie ich schon oben erwähnte (S. 26), eigentümlicherweise das Chloroplatinat der Hexabenzoatobase. Ganz entsprechend lieferte das braune basische Benzoat mit 28 Proz. Eisen mit Überchlorsäure in alkoholischer Lösung ein Perchlorat der Hexabenzoatobase. Hierbei wird also ein Teil des Benzoates total zersetzt, und die dabei freiwerdende Benzoesäure dient zur Bildung von Hexabenzoatobase. Auf diese Weise läßt sich daher die Funktion der Benzoesäurereste in dem braunen, krystallisierten Benzoat nicht

ermitteln. In Analogie mit einem violetten, basischen Chromiacetat[1]),

$$Cr_3(CH_3COO)_{4,5}(OH)_{4,5} + 14H_2O,$$

in welchem höchstwahrscheinlich drei Essigsäurereste nicht-ionogen gebunden sind, halte ich es für möglich, daß auch in dem basischen Benzoat 3:4 drei Benzoereste zum Kation gehören, und ich habe vorläufig einmal dieses Benzoat als Monobenzoat der Tribenzoatotriferribase formuliert:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5COO)_3\\O\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO.$$

Durch Einwirkung von Benzoesäure in Acetonlösung geht das Kation dieses Salzes in dasjenige mit sechs Benzoesäureresten über:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5COO)_3\\O\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 3C_6H_5COOH =$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5COO)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 2H_2O.$$

In der folgenden Tabelle sind die bis jetzt von mir in *krystallisiertem* Zustande erhaltenen *Ferribenzoate* zusammengestellt, es sind im ganzen 10 und mit den verschiedenen Hydraten 13. Während nur etwa vier krystallisierte Ferriacetate bis jetzt bekannt sind, die sich sämtlich von der Hexaacetatotriferribase ableiten[2]), zeigen die Ferribenzoate ein viel größeres Krystallisationsvermögen, so daß außer dem Hexabenzoatokomplex auch noch benzoesäureärmere Komplexe sich realisieren ließen. Es existieren indessen meinen Beobachtungen zufolge noch andere Ferribenzoate; denn ich erhielt gelegentlich Krystallisationen, welche mit der Form der anderen Benzoate nicht übereinstimmten; ich habe sie nicht weiter untersucht. Außerdem muß zu den einheitlichen Benzoaten das amorphe Ausgangsbenzoat als ein wasserfreies Hexabenzoatotriferribenzoat hinzugerechnet werden.

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **75**, 316 (1912).

[2]) Siehe Einleitung S. 16.

Statt Benzoesäure andere Säuren in das Anion zu bringen, gelang bis jetzt nur bei dem Hexabenzoatokation nicht jedoch bei den benzoesäureärmeren Kationen.

Was die Farbe der Ferribenzoate betrifft, so sind die benzoesäurereicheren orange, die mittleren rotorange gefärbt, während bei den basischeren Gliedern die Farbe in braun übergeht. Im übrigen schwankt die Tiefe der Farbe bei einem und demselben Benzoat je nach der Größe der Krystalle.

Die Löslichkeit der Ferribenzoate in organischen Lösungsmitteln nimmt mit steigender Basizität teils zu, teils ab. In absolutem Alkohol sind die benzoesäurereicheren mehr löslich als die basischen; umgekehrt sind in Chloroform und in Aceton die basischen viel leichter löslich als diejenigen mit höherem Benzoesäuregehalt.

In Wasser sind sämtliche Ferribenzoate praktisch unlöslich, sie werden aber beim Kochen damit zersetzt.

Tabelle der Ferribenzoate.

$Fe:C_6H_5COO$	Formel
3 : 9	$[Fe_3(C_6H_5COO)_6](C_6H_5COO)_3$ Tribenzoat der Hexabenzoatotriferribase
3 : 8	$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2$ wasserfrei und mit $2H_2O$ Dibenzoat der Hexabenzoatotriferribase
6 : 15	$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO$ Dibenzoat + Monobenzoat der Hexabase.
9 : 22	$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + 2\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 2H$ Dibenzoat + 2 Monobenzoat der Hexabase
12 : 29	$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + 3\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 6H$ Dibenzoat + 3 Monobenzoat der Hexabase
3 : 7	$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO$, $^1/_2$ bzw. $2^1/_2 H_2O$ Monobenzoat der Hexabenzoatotriferribase

: C_6H_5COO	Formel
6 : 13	$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 2H_2O$ Monobenzoat der Hexabase und Monobenzoat der Pentabase
12 : 25	$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 3\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + H_2O$ Monobenzoat der Hexabase und 3 Monobenzoat der Pentabase
3 : 6	$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + {}^1/_2H_2O.$ bzw. $1H_2O$ Monobenzoat der Pentabenzoatotriferribase
3 : 4	$\left[\begin{matrix}(C_6H_5COO)_3\\Fe_3O\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO$ Monobenzoat der Tribenzoatotriferribase

II. Über komplexe Eisenverbindungen der Salicylsäure.

Nachdem einerseits die Fähigkeit der *Phenole*, mit *Eisen komplexe Säuren* zu bilden, durch die Isolierung von Alkalisalzen zweier *Brenzcatechinferrisäuren*, nämlich der *violetten Dibrenzcatechinferrisäure*[1]) und der *roten Tribrenzcatechinferrisäure*[2]):

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]H; \qquad [Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3,$$

nachgewiesen, und andererseits die Konstitution der Ferriverbindungen der *Benzoesäure*[3]) aufgeklärt worden war — sie stellen *Benzoate* der *Hexabenzoatotriferribase*[4])

$$[Fe_3(C_6H_5COO)_6](OH)_3$$

dar —, habe ich es unternommen, die *Ferriverbindungen* einer *Phenolcarbonsäure*, nämlich der *Salicylsäure*, zu untersuchen.

Reine und krystallisierte Eisensalicylsäureverbindungen sind bis jetzt nur in kleiner Anzahl von Hopfgartner[5]), sowie von Hantzsch und Desch[6]) dargestellt und genauer untersucht worden. Ich werde diese Verbindungen jeweils an den für sie in Betracht kommenden Stellen meiner Abhandlung besprechen und ebenso die Beobachtungen anderer Forscher über die

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1113 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 148 (1912).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2662 (1912).
[4]) Die analoge Base liegt den *roten Ferriacetaten* zugrunde.
[5]) Monatsh. **29**, 689 (1908).
[6]) Liebig's Annalen **323**, 20 (1902).

beim Versetzen von Salicylsäurelösungen mit Ferrisalzen auftretenden Färbungen. Hier will ich nur erwähnen, daß Hantzsch und Desch den von ihnen dargestellten Körper für eine Ferrisalicylsäure halten, während Hopfgartner über die Konstitution seiner Verbindungen sich nicht ausspricht. Die ältere Literatur findet sich in der Abhandlung von Hopfgartner sehr gut zusammengestellt, ich möchte daher hier darauf verweisen. Dort sind auch die bis jetzt geäußerten Vermutungen über das Wesen der bekannten Salicylsäure-Eisenreaktion angeführt.

Ich habe gefunden, daß die Salicylsäure als Phenolcarbonsäure sowohl *Ferrisalicylsäuren* als eine *Ferrisalicylatobase* zu bilden vermag, und daß sich auf Grund dieser Fähigkeit der Salicylsäure sämtliche früher von anderen und jetzt von mir dargestellten Eisensalicylsäureverbindungen sowie die Salicyläure-Eisenreaktion befriedigend erklären lassen.

Ich werde im folgenden zunächst die beiden *Säuren*, die die *Salicylsäure mit Eisen* bildet, sowie eine interessante *Säure* des *Salicylsäuremethylesters mit Eisen* besprechen. Hierauf werde ich die *Basen* beschreiben, welche die *Salicylsäure*, die *o-Methoxybenzoesäure*, sowie die *m- und p-Oxybenzoesäure mit Eisen* bilden. Schließlich wird von Verbindungen die Rede sein, welche *Salze von Salicylatoferrisäuren mit Salicylatoferribasen* vorstellen und auf den ersten Blick verwickelt zusammengesetzt zu sein scheinen. Zu den Verbindungen letzterer Art gehört auch wahrscheinlich der Träger der Farbe der bekannten Salicylsäure-Eisenreaktion.

A. Säuren.

I. Salze der Disalicylatoferrisäure,

$$\left[\mathrm{Fe}\left(\mathrm{C_6H_4}\overset{\mathrm{O}}{\mathrm{COO}}\right)_2\right]\mathrm{H}\,.$$

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Eisenchlorid mit einer Kaliumsalicylatlösung, welche freies Kaliumhydroxyd in bestimmter Menge enthält, so entsteht keine

Fällung von Ferrihydroxyd, sondern man erhält eine *tiefrote* (*nicht violette*) Lösung, aus der beim Verdunsten eine dunkel kupferrote Verbindung sich ausscheidet, welche aus 1 At. Eisen, zwei Salicylsäureresten und 1 At. Kalium besteht. Einen analog zusammengesetzten Körper erhält man aus Eisenchlorid, *Rubidium*salicylat und Rubidiumhydroxyd. Die Verbindungen lösen sich in wenig Wasser mit tiefroter Farbe, etwa mit der des Ferrirhodanids. Die Lösungen trüben sich aber infolge Zersetzung nach einiger Zeit unter Abscheidung pulveriger Körper. Fügt man sehr wenig Kaliumhydroxyd hinzu, so tritt vorübergehend eine gelbrote Färbung auf infolge Bildung der zweiten, unter II. zu beschreibenden Salicylatoferrisäure, aber bald scheidet sich Eisenhydroxyd aus. Salzsäure bewirkt Violettfärbung, ebenso Eisenchlorid (siehe hierüber Abschnitt C).

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß man es in diesen Verbindungen mit Alkalisalzen einer *Disalicylatoferrisäure*, $\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_2\right]H$, zu tun hat. Diese gleicht der einbasischen violetten Dibrenzcatechinferrisäure (s. oben S. 32): $[Fe(C_6H_4O_2)_2]H$; man wird daher annehmen dürfen, daß die Ferrisalicylsäure durch Bindung der Phenolsauerstoffatome der Salicylsäure mit dem Eisen zustande kommt:

$$Fe(OH)_3 + 2HO.C_6H_4.COOH = Fe\begin{matrix}OH\\O.C_6H_4.COOH\\O.C_6H_4.COOH\end{matrix} + 2H_2O\,.$$

So formuliert wäre die Säure zweibasisch. Außerdem würde beim Eisen eine bis jetzt bei derartigen Ferrisäuren noch nicht beobachtete Hydroxylgruppe vorhanden sein, ich möchte daher annehmen, daß das Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe mit jener Hydroxylgruppe unter Wasseraustritt reagiert, wobei ein sechsgliedriger Ring entsteht:

$$Fe\begin{matrix}OH\\O.C_6H_4.COOH\\O.C_6H_4.COOH\end{matrix} - H_2O = Fe\begin{matrix}\text{—}O\text{—}\\O.C_6H_4.C{=}O\\O.C_6H_4.COOH\end{matrix}\,.$$

Diese Säure ist einbasisch, wie es die Zusammensetzung der von mir beobachteten Salze erfordert.

Wie oben S. 33 erwähnt, haben Hantzsch und Desch eine Ferrisalicylsäureverbindung dargestellt, welche sie als eine Säure ansehen. Sie erhielten diese durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Salicylsäure mit einer Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich der Körper in granatroten Prismen aus. Hantzsch und Desch sprechen ihn als eine Ferrisalicylsäure (mit Krystalläther) folgender Formel an:

$$(HO)Fe(OC_6H_4COOH)_2 + (C_2H_5)_2O\,.$$

Aber nach Hopfgartners und meinen Befunden enthalten die auf diese Weise entstehenden Ferrisalicylate *Essigsäure*, und ich bin geneigt, in ihnen Acetate der Hexasalicylatotriferribase zu erblicken, s. weiter unten S. 42.

Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes fällt verdünnte Essigsäure nicht die Salicylatoferrisäure, sondern ein rotbraunes Salicylat der Hexasalicylatotriferribase, s. Abschnitt B, S. 38 und 48.

II. Salze der Trisalicylatoferrisäure,

$$\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_3\right]H_3\,.$$

Fügt man zu einer konz. Lösung von Natriumsalicylat tropfenweise sehr verdünnte Eisenchloridlösung, so erhält man zuerst eine *feurig rotgelbe Lösung*; fährt man mit dem Zusatz des Eisenchlorids fort, so schlägt bei einem gewissen Punkte die Farbe in das dem *Ferrirhodanid ähnliche Rot* der Disalicylatoferrisäure (A, I) um. Aber auch diese Farbe bleibt bei weiterer Zugabe von Eisenchlorid nicht bestehen, sondern die Lösung wird schließlich *violett*, d. h. die gewöhnliche Eisensalicylsäurereaktion tritt auf.

Wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, scheidet sich je nach der Konzentration früher oder später ein

brauner pulveriger Niederschlag aus, von welchem im Abschnitt B die Rede sein wird.

Die erstmals, d. h. bei Überschuß von Natriumsalicylat auftretende *Rotgelbfärbung* kommt nach meinen Befunden der *Trisalicylatoferrisäure*, die darauf folgende *Rotfärbung* (*ähnlich dem Ferrirhodanid*) der *Disalicylatoferrisäure* und die schließlich auftretende *Violettfärbung* wahrscheinlich einem *Ferrisalz* der *Disalicylatoferrisäure* (s. Abschnitt C) zu.

Aus der *wäßrigen* rotgelben Lösung lassen sich die Alkalisalze der Trisalicylatoferrisäure auch durch Zusatz von Alkalihydroxyd nicht zur Ausscheidung bringen, da sie leichter löslich sind, als die Alkalisalicylate, welche zuerst auskrystallisieren. Dagegen kann man sie aus *alkoholischer* Lösung gewinnen, wobei man von bestimmten Mengen Ferriacetat, Alkalisalicylat und Alkalihydroxyd ausgeht. Eisenchlorid läßt sich nicht verwenden, da man hierbei ein mit Alkalichlorid verunreinigtes Salz bekommt, welches man von jenem nicht mehr befreien kann. Ich habe ein Kalium- und ein Rubidiumsalz der Trisalicylatoferrisäure darstellen können, welchen die Formel

$$\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_3\right]K_3(Rb_3) + x\,H_2O$$

zukommt.

Die Salze stellen heller oder dunkler ziegelrot gefärbte, leuchtend krystallinische Pulver dar. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser mit derselben rotgelben Farbe, welche, wie oben beschrieben, bei Zusatz von Eisenchlorid zu überschüssigem Alkalisalicylat entsteht. Die Lösung bleibt aber nur kurze Zeit unverändert, es tritt bald Trübung infolge Abscheidung von Eisenhydroxyd ein. Dagegen ist sie beständig, wenn Alkalisalicylat hinzugefügt wird, sie kann dann sogar gekocht werden. Alkalien zersetzen sogleich unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Salzsäure bewirkt Violettfärbung — die bekannte Salicylsäure-Eisenreaktion (s. Abschnitt C). Dieselbe Violettfärbung erzeugt natürlich Eisenchlorid auch.

Die Säure entspricht ihrer Zusammensetzung nach vollständig der roten Tribrenzcatechinferrisäure (s. oben S. 32): $[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3$. Das Eisen ist daher mit der Salicylsäure durch das Sauerstoffatom der Phenolhydroxylgruppe verbunden.

Die *Rotfärbung* (rotgelb oder ferrirhodanidrot), welche auftritt, wenn die Lösung eines Alkalisalicylates mit nicht überschüssigem Eisenchlorid versetzt wird, wurde schon früher beobachtet, zum erstenmal von Loewig und Weidmann.[1])

Eine solche Lösung wurde auch schon als *acidimetrischer Indicator*[2]) benutzt. Setzt man sie zu einer zu titrierenden Säure, so tritt Violettfärbung ein (s. oben); fügt man sodann Natriumhydroxyd hinzu, so nimmt die violette Farbe an Intensität zu, hierauf wird die Lösung ferrirhodanidrot (Bildung von Disalicylatoferrisäure), dann rotgelb (Trisalicylatoferrisäure) und schließlich bei ganz geringem Überschuß von Natriumhydroxyd gelb (Zersetzung der Salicylatoferrisäure).

Es sei schließlich noch bemerkt, daß bis jetzt weder die Disalicylato-[3]), noch die Trisalicylatoferrisäure in freiem Zustande isoliert wurden.

III. Kaliumsalz der Ferrisäure des Salicylsäuremethylesters.

Wenn bei den Salicylatoferrisäuren dem Sauerstoffatom der Phenolhydroxylgruppe die Bindung der Salicyl-

---

[1]) Pogg. Ann. **46**, 83 (1839).

[2]) H. Weiske, Journ. prakt. Chem. **12**, 157 (1875). Jules Wolff, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel **3**, 600 (1900); Ann. Chim. Phys. [7] **81**, 419 (1900). Gerock, Zentralbl. **1900**, II, 1294. F. Glaser, Die Indicatoren, S. 110. J. Wolff vermutete in der roten Lösung das Alkalisalz einer Ferrisalicylatosäure, konnte aber weder die Säure, noch ein solches isolieren.

[3]) Über die Verbindung, die Hantzsch und Desch als eine Disalicylatoferrisäure ansehen, s. unten S. 42. Über die Einwirkung von Essigsäure, bzw. Salzsäure auf die Salze der beiden Säuren s. oben S. 35 und 36.

säure an das Eisen zufällt, mußte der Salicylsäuremethylester gleichfalls eine komplexe Methylsalicylatoferrisäure bilden. Man erhält auch tatsächlich das Kaliumsalz einer *Tetramethylsalicylatoferrisäure*,

$$\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OOCH_3\right)_4\right]K,$$

aus einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat und stark überschüssigem Salicylsäuremethylester auf Zusatz von alkoholischem Kaliumhydroxyd. Das Salz bildet ein matt-rotbraunes, krystallinisches Pulver. Es entspricht durchaus dem Kaliumsalz der *Tetraguajacolferrisäure*[1]): $\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{O}CH_3\right)_4\right]K$. Die Existenz der Tetramethylsalicylatoferrisäure beweist unzweifelhaft, daß es die Phenolsauerstoffatome sind, die in den Salicylatoferrisäuren das Eisen mit der Salicylsäure verbinden.

B. Basen.

I. Salze der Hexasalicylatotriferribase, $[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6](OH)_3$.

Versetzt man nicht zu verdünnte Lösungen von Natriumsalicylat mit Eisenchlorid in nicht zu geringer Menge (auf 4 Mol. Natriumsalicylat mindestens 1 Mol. Eisenchlorid), so scheiden sich aus den, wie oben S. 35 beschrieben wurde, je nach den Mengenverhältnissen des Natriumsalicylats und des Eisenchlorids, rotgelben, ferrirhodanidroten oder violetten Lösungen rotbraune Niederschläge aus, welche sich, wenn man sie in der Fällungsflüssigkeit beläßt, ziemlich rasch verändern. Diese Veränderung kann man dadurch hintanhalten, daß man schon vor dem Zusatz der einen Lösung *Äther* hinzufügt und nach der Fällung damit schüttelt. Der Äther entzieht der Flüssigkeit die bei der Reaktion freiwerdende Salicylsäure, wodurch bewirkt wird, daß der Körper keine Veränderung erleidet. Verbleiben dagegen die

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2498 (1912).

Niederschläge etwa 24 Stunden in der Fällungsflüssigkeit, so werden sie, wie Hopfgartner zuerst fand, schwarz und stellen nach meinen Untersuchungen Verbindungen dar, welche zur nächsten Gruppe (C) gehören.

Fällt man Natriumsalicylatlösungen mit Eisenchlorid in der *Hitze*, so scheiden sich gleichfalls rotbraune Niederschläge aus; diese werden in der Fällungsflüssigkeit krystallinisch[1]) und verändern sich auch bei längerem Liegen darin nicht weiter.

Sowohl der bei Gegenwart von Äther aus kalter Lösung gefällte Körper, als der in der Hitze erhaltene geben nach der Befreiung vom Äther und von beigemengter freier Salicylsäure (s. im experimentellen Teil) bei der Analyse Werte für Eisen und Salicylsäure, welche zum Verhältnis $Fe : C_6H_4(OH)COO$ wie 3 : 7 führen. Hopfgartner fand für diesen Körper etwas andere Werte, nämlich 4 : 9.

Diese Zusammensetzung ($Fe : C_6H_4(OH)COO$ wie 3 : 7), sodann die rotbraune Farbe der Körper, ferner ihre Löslichkeit in Alkohol und besonders in Aceton, stellen sie in Parallele zu den Ferribenzoaten. Auch dort zeigt die Fällung von Natriumbenzoat mit Eisenchlorid das Verhältnis $Fe : C_6H_5COO$ wie 3 : 7. Die Farbe ist eine ähnliche, ebenso lösen sich die Ferribenzoate in Alkohol und besonders in Aceton. Es war daher möglich, daß die rotbraunen Ferrisalicylate wie die Ferribenzoate konstituiert sein konnten. Diese hatten sich als *Benzoate* einer *Hexabenzoatotriferribase*[2]), z. B. der Körper 3 : 7 als das Monobenzoat:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO,$$

erwiesen.

Um dies festzustellen, mußten von der vermeintlichen *Hexasalicylatoferribase* Salze mit anderen Säuren als der Salicylsäure dargestellt werden. Solche Salze erhielt

[1]) Dies hat zuerst Hopfgartner beobachtet.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2662 (1912).

ich aus *alkoholischen Lösungen von Eisenchlorid, -bromid*[1]) und *-nitrat* und *Lithiumsalicylat*. Da man in alkoholischer Lösung arbeiten muß, sind Kalium- oder Natriumsalicylat nicht verwendbar, weil diese mit dem Eisenchlorid unter diesen Umständen eine Fällung von Kalium- bzw. Natriumchlorid geben würden.

Zur Darstellung von einigen mußte der alkoholischen Lösung etwas Wasser hinzugefügt werden. Die erhaltenen, ausgezeichnet krystallisierten Salze zeigten folgende Zusammensetzung:

1. $Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_7(OH)Cl + 4\,^1/_2H_2O$;
2. $Fe_6(C_6H_4(OH)COO)_{13}(OH)_3Cl_2 + 1H_2O$;
3. $Fe_9(C_6H_4(OH)COO)_{21}(OH)_4Cl_2 + 11H_2O$;
4. $Fe_9(C_6H_4(OH)COO)_{21}(OH)_4Br_2 + 11H_2O$;
5. $Fe_6(C_6H_4(OH)COO)_{14}(OH)_3NO_3 + 2H_2O$.

Von allen diesen Salzen enthält keines weniger als sechs Salicylsäurereste auf drei Eisenatome. Dies im Verein mit der in den wesentlichen Punkten bestehenden völligen Übereinstimmung dieser Salze mit den entsprechenden Ferribenzoaten berechtigt zu dem Schluß, daß auch den Salicylaten die analoge Base, nämlich die *Hexasalicylatotriferribase* zugrunde liegt:

$$[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6](OH)_3.$$

Das 1. der obigen Salze ist hiernach das Chloridsalicylat der Base (I), das 2. ist eine Verbindung von 1 Mol. Chlorid mit 1 Mol. Chloridsalicylat der Base (II), das 3. ist eine Verbindung von 2 Mol. Chloridsalicylat mit 1 Mol. Salicylat der Base (III), das 4. ist wie das 3. konstituiert. Das 5. ist eine Verbindung von 1 Mol. Nitratsalicylat mit 1 Mol. Salicylat der Base (IV):

---

[1]) Das durch Eindampfen von wäßrigen Lösungen von *Eisenbromid* dargestellte Bromid ist, wie ich feststellte, nicht $FeBr_3$, sondern $Fe_3Br_8.6H_2O$, es enthält also *zweiwertiges Eisen*. Dieser Gehalt an zweiwertigem Eisen verursacht bei gewissen Mengenverhältnissen zwischen Lithiumsalicylat und Eisenbromid die Bildung eines olivbraunen Körpers, der zweiwertiges Eisen enthält und zur Gruppe C gehört (s. S. 57).

I. $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\Cl\end{matrix} + 4^1/_2H_2O.$

II. $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl +$

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\Cl\end{matrix} + 1H_2O.$

III. $2\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\Cl\end{matrix} +$

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 11H_2O.$

IV. $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\NO_3\end{matrix} +$

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 2H_2O.$

Hiernach kann kein Zweifel sein, daß das obige Salicylat 3:7 das *Monosalicylat der Hexasalicylatotriferribase* vorstellt:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO,$$

und ebenso ist ein aus diesem Salicylat durch Erhitzen mit einer Lösung von Salicylsäure in Alkohol[1]) zu erhaltendes, gleichfalls gut krystallisiertes Salicylat mit dem Verhältnis $Fe:C_6H_4(OH)COO$ wie 6:15 eine Verbindung von 1 Mol. *Monosalicylat* mit 1 Mol. *Bisalicylat* der Base:

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO +$

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_4(OH)COO)_2 + 3C_2H_5OH + 9H_2O.$

Die Farbe der Salze schwankt zwischen rot und dunkel braunrot. Beim Schütteln der Salze mit Wasser nimmt dieses unter geringer Zersetzung derselben schwache Violettfärbung an, im übrigen sind sie in Wasser schwer löslich. Dagegen lösen sie sich wie die Salze der Benzoatoferribase in Alkohol und auch reichlich in Aceton. Verdünnte Säuren lösen die Salze unter Zersetzung mit violetter Farbe (s. Abschnitt C), sehr

[1]) auch in Aceton oder Chloroform, s. S. 75.

verdünnte Alkalien lösen bei vorsichtigem Zusatz mit rotgelber Farbe (vorübergehende Bildung von Trisalicylatosäure, S. 36), wobei aber rasch Zersetzung unter Abscheidung von Eisenhydroxyd eintritt.

Als ein Salz der Hexasalicylatoferribase und zwar als ein *Biacetat* sehe ich nun auch den oben S. 33 und 35 erwähnten, von Hantzsch und Desch dargestellten, in granatroten Prismen krystallisierenden Körper an. Er enthält, wie oben schon bemerkt wurde, *Essigsäure*. Es verhalten sich darin $Fe : C_6H_4(OH)COO : CH_3COO$ wie 3 : 6 : 2. Schon diese Zusammensetzung spricht für meine Auffassung der Verbindung als eines Biacetats der Hexasalicylatotriferribase:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 .$$

Hantzsch und Desch sehen diesen Körper als die freie Disalicylatoferrisäure an, und sie führen zur Stütze ihrer Anschauung die Löslichkeit der Verbindung in Alkalien mit rotgelber Farbe an. Diese Löslichkeit in Alkalien zeigen aber auch (s. oben) die Salze der Hexasalicylatotriferribase, weil bei Gegenwart von Alkali die Salicylsäure mit Eisen in wäßriger und alkoholischer Lösung sofort eine Säure bildet. Diese vorübergehende Löslichkeit in verdünnten Alkalien kommt sämtlichen Eisensalicylsäureverbindungen zu, und sie beweist daher nicht, daß man es mit einer Säure zu tun hat. Der Gehalt der Verbindung an Essigsäure ist mit der Auffassung derselben als Salicylatoferrisäure schwer in Einklang zu bringen. Sodann entspricht die Farbe des Körpers vollständig den Salicylaten der Hexasalicylatotriferribase. Endlich entstehen unter ähnlichen Umständen, unter welchen sich der Körper von Hantzsch und Desch bildet — eine Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat wird mit einer solchen von Salicylsäure in Äther geschüttelt und der Körper scheidet sich aus der ätherischen Lösung aus — nach meinen Erfahrungen Salicylate der Hexasalicylatobase. Wenn man

nämlich einen der unter Abschnitt C zu beschreibenden Körper, welche Salze der Hexasalicylatotriferribase mit Disalicylatoferrisäure vorstellen, mit einer Lösung von Salicylsäure in Alkohol kocht, erhält man ausschließlich Salicylate der Hexasalicylatotriferribase. Die Salicylatotriferrisäuren gehen also unter diesen Umständen in die Base über, dasselbe geschieht in Aceton, und es ist wohl auch für ätherische Lösungen anzunehmen. Ich habe mich überzeugt, daß die Salicylate der Hexasalicylatotriferribase in Äther allein und bei Gegenwart von Salicylsäure löslich sind, wonach auch die Bildungsweise des Körpers von Hantzsch und Desch in ätherischer Lösung mit der Auffassung, daß er ein Salz der Hexasalicylatotriferribase ist, nicht im Widerspruch steht.

Im allgemeinen bildet sich die Hexasalicylatobase bei Gegenwart von Salicylsäure im Überschuß[1]), während die Salicylatoferri*säuren* dann entstehen, wenn entweder Alkalisalicylat im Überschuß oder Alkalihydroxyd oder auch die Hexasalicylatotriferribase bzw. Ferrisalzkationen vorhanden sind (s. hierüber auch S. 51 ff.).

II. Salze der Hexa-o-methoxybenzoatotriferribase, $[Fe_3(C_6H_4(OCH_3)COO)_6](OH)_3$.

Bei der Hexabenzoatotriferribase kann es nur die Carboxylgruppe sein, vermittelst welcher die Benzoesäure an das Eisen gebunden ist. Es ist daher natürlich, dies auch für die Hexasalicylatotriferribase anzunehmen. Hierfür spricht die große Ähnlichkeit der Salze beider Basen. Immerhin wäre es möglich gewesen, daß auch die Phenolhydroxylgruppe sich an der Bindung des Eisens mit der Salicylsäure beteiligt hätte. In diesem Falle hätte die an der Phenolhydroxylgruppe methylierte Salicylsäure, nämlich die o-Methoxybenzoesäure, die ent-

[1]) Dementsprechend wird aus einer Lösung des Kaliumsalzes der Disalicylatoferrisäure (S. 33) durch verdünnte Essigsäure das rotbraune Monosalicylat der Hexabase gefällt. Dieses geht in der Mutterlauge in ein Salz der Gruppe C (S. 49 Anm.) über.

sprechende Base nicht geben dürfen. Wie ich jedoch konstatierte, bildet diese Säure mit Leichtigkeit Salze der Hexa-o-methoxybenzoesäurebase.

Beim Versetzen der Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Eisenchlorid erhält man einen gelben, je nach der Konzentration der Lösungen pulverförmigen oder krystallisierten Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und getrocknet bei der Analyse das Verhältnis Eisen zu o-Methoxybenzoesäure wie 3:7 aufwies. Wie man sieht, ist es dieselbe Zusammensetzung, wie sie die Fällung von benzoe- und salicylsaurem Natrium mit Eisenchlorid zeigt, und welche, wie ich hinzufüge, auch den aus m- und p-oxybenzoesaurem Natrium und Eisenchlorid entstehenden Verbindungen zukommt (s. unten S. 45). Aus dieser Verbindung erhält man in alkoholischer Lösung mittelst Überchlorsäure ein Salz der Zusammensetzung

$$Fe_3(C_6H_4(OCH_3)COO)_6(OH)_2(ClO_4) + 1H_2O$$

in orangegelben, glänzenden Blättchen. Genau dieselbe Zusammensetzung zeigt ein Perchlorat der Hexabenzoatotriferribase[1]):

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 + 3H_2O\,.$$

Man darf daher ohne Bedenken den Schluß ziehen, daß auch der obige Körper das Perchlorat der Hexa-o-methoxybenzoatoferribase darstellt und entsprechend der Ausgangskörper das o-Methoxybenzoat der o-Methoxybenzoatobase. Von den in dieser Abhandlung beschriebenen Triferribasen der Salicylsäure, der m- und p-Oxybenzoesäure (s. unten) und der o-Methoxybenzoesäure ist letztere die beständigste. Von ihr allein konnte das Salz einer anorganischen Säure durch direkte Einwirkug von dieser auf den Ausgangskörper dargestellt werden. Die Base bildet sich so gerne, daß der Ausgangskörper auch aus der warmen wäßrigen Lösung der *freien* o-Methoxybenzoesäure mit Eisenchlorid erhalten wird.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2665 (1912).

Aus der Existenz dieser Base kann man den Schluß ziehen, daß bei der Salicylatobase die Bindung des Eisens mit der Salicylsäure lediglich durch die Carboxylgruppe vermittelt wird.

III. Salze der Hexa-m-oxybenzoato- und Hexa-p-oxybenzoatotriferribase.

Aus m- und p-oxybenzoesaurem Natrium fällt Eisenchlorid braune, pulverförmige Niederschläge, von welchen derjenige aus der para-Säure beim Verbleiben in der Fällungsflüssigkeit im Laufe eines Tages krystallinisch wird. Das Verhältnis Eisen zu Säure war bei den Körpern wiederum 3:7. Man hat es daher auch in diesen Verbindungen mit dem m- bzw. p-Oxybenzoat der immer wiederkehrenden Triferribase jener Säuren zu tun. Es gelang bei der Parasäure ein Chlorid-p-oxybenzoat der Base durch Einwirkung von Eisenchlorid auf p-oxybenzoesaures Lithium (vgl. oben S. 40) in alkoholischer Lösung darzustellen:

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO[1,4])_6\right]^{OH}_{Cl}C_6H_4(OH)COO[1,4] + 1^1/_2H_2O.$$

Den Körper aus p-oxybenzoesaurem Natrium und Eisenchlorid hat Hopfgartner zum ersten Male dargestellt, er hat auch beobachtet, daß die Fällung beim Verweilen in der Mutterlauge krystallinisch wird. Dagegen stimmen meine Befunde über die Zusammensetzung der Verbindung mit den Angaben Hopfgartners nicht überein, ich finde Eisen zu Säure wie 3:7, Hopfgartner wie 1:2. Dabei erhielt ich für Kohlenstoff die gleichen Werte wie Hopfgartner, aber ich finde viel weniger Eisen. Hopfgartner stellt diesen Körper den im Abschnitt C von mir beschriebenen Salicylsäure-Eisenverbindungen an die Seite, in welche die Fällungen[1]) aus salicylsaurem Natrium und Ferrisalzen beim Ver-

[1]) Daß diese Fällungen zuerst Salicylate der Hexasalicylatotriferribase vorstellen, wurde oben S. 39ff. auseinandergesetzt.

bleiben in der Mutterlauge allmählich übergehen, und welche nach meiner Auffassung Salze der Hexasalicylatotriferribase mit der Disalicylatoferrisäure vorstellen (s. S. 47 ff.). Diese Verbindungen zeigen aber ganz andere Eigenschaften als die Salze der Hexasalicylatotriferribase, dagegen stimmen diejenigen der Verbindung der p-Oxybenzoesäure mit Eisen in den wesentlichen Punkten (Zusammensetzung, Löslichkeit und ähnliche Farbe) mit denjenigen der Salze der Hexasalicylatobase überein. Der Körper muß daher zu den Salzen der in diesem Abschnitt (B) behandelten Basen gerechnet werden.

Es ist bemerkenswert, daß diese Fällung des p-oxybenzoesauren Natriums mit Eisenchlorid im Gegensatz zu derjenigen des Natriumsalicylats beim Verweilen in der Fällungsflüssigkeit sich nicht ändert. Ebensowenig erleidet die Fällung des m-oxybenzoesauren Natriums in Berührung mit der Mutterlauge eine Veränderung.

Schließlich sei noch eine chlorhaltige Ferri-p-oxybenzoesäureverbindung erwähnt, welche man aus einer Lösung des Körpers 3:7 in überschüssiger, wäßriger Eisenchloridlösung in sehr schönen, gut ausgebildeten, dunkel granatroten Krystallen erhält. Hierbei ist zunächst schon die Löslichkeit des Ferri-p-oxybenzoats in Eisenchloridlösung bemerkenswert. Die Verbindung zeigt das Verhältnis $Fe : Cl : C_6H_4(OH)COO[1,4]$ wie 1:1:1. Man wird annehmen müssen, daß in derselben die p-Oxybenzoatobase noch vorhanden ist, daß sie also 6 (oder ein Vielfaches von 6) p-Oxybenzoesäurereste enthält. Hierdurch wird das Verhältnis $Fe : Cl : C_6H_4(OH)COO[1,4]$ wie 6:6:6. Nach Abzug der Hexa-p-oxybenzoatotriferribase bleiben 3 At. Eisen und 6 At. Chlor übrig. Das gesamte Eisen in der Verbindung ist dreiwertig. Es ist höchst wahrscheinlich, daß von diesen drei Eisenatomen jedes mit zwei Chloratomen eine Säure folgender Konstitution bildet:

$$\left[Fe\begin{matrix}Cl_2\\(OH)_2\end{matrix}\right]H.$$

Dies wäre eine Tetrachloroferrisäure, $[FeCl_4]H$, in wel-

cher zwei Chloratome durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Die Säure mit vier Chloratomen ist bei Doppelsalzen des Eisenchlorids mit organischen Basen beobachtet worden[1]), z. B. beim Tetraäthylammonium-tetrachloroferriat, $[FeCl_4]N(C_2H_5)_4$. Dagegen ist die Säure mit zwei Chloratomen und zwei Hydroxylgruppen bis jetzt nicht bekannt. Man kennt jedoch derartige Säuren vom vierwertigen *Platin*, z. B. eine Reihe von Chlorohydroxoplatinsäuren, welche durch schrittweisen Ersatz der Chloratome in der Platinchloridchlorwasserstoffsäure durch Hydroxylgruppen entstehen[2]), z. B.

$$\left[Pt\overset{Cl_5}{\underset{OH}{}}\right]H_2; \qquad \left[Pt\overset{Cl_4}{\underset{(OH)_2}{}}\right]H_2 \text{ usw.}$$

Man kann sich die Säure $[FeCl_2(OH)_2]H$ auch so entstanden denken, daß sich an das Oxychlorid $FeCl_2(OH)$ Wasser anlagert: $FeCl_2(OH) + OHH = [FeCl_2(OH)_2]H$. Die in Frage stehende Eisenchlorverbindung der p-Oxybenzoesäure kommt hiernach dadurch zustande, daß 1 Mol. der dreisäurigen p-Oxybenzoatobase mit 3 Mol. der einbasischen Dihydroxodichloroferrisäure reagiert:

$$[Fe_3(C_6H_4(OH)(COO)[1,4])_6](OH)_3 + H_3[FeCl_2(OH)_2]_3 .$$

C. Verbindungen der Hexasalicylatotriferribase mit den beiden Salicylatoferrisäuren bzw. mit einer Salicylatoferrosäure.

I. Verbindungen der Hexasalicylatotriferribase mit Disalicylatoferrisäure.

Wie Hopfgartner zuerst feststellte, wird die aus Natriumsalicylat und Eisenchlorid entstehende rotbraune Fällung in der Mutterlauge etwa im Laufe eines Tages krystallinisch. Der Körper bildet dann ein *schwarzes*,

---

[1]) M. Scholtz, Arch. Pharm. **247**, 534 (1909).

[2]) A. Miolati, Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 251 (1903).

glänzendes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop wetzsteinförmige, häufig büschelig oder kugelig aggregierte Kryställchen, von denen die feineren schmutzig braunviolett, die größeren dunkel braunrot durchscheinend sind. Zerrieben ist der Körper violett.

Wie ich oben S. 39ff. ausführte, ist der zuerst entstehende *rotbraune* Niederschlag das Salicylat der Hexasalicylatotriferribase ($Fe:C_6H_4(OH)COO = 3:7$).

Für den *schwarzen Körper* fand Hopfgartner die Zusammensetzung $Fe:C_6H_4(OH)COO$ wie 1:2. Nach meinen zahlreichen, an wiederholt dargestellten Präparaten ausgeführten Analysen[1]) ist das Verhältnis jedoch $Fe:C_6H_4(OH)COO$ wie 4:9.

Ehe ich die Konstitution dieses Körpers erörtern werde, will ich die aus Natriumsalicylat und *anderen Ferrisalzen* entstehenden, welche ihm an die Seite zu stellen sind, kurz besprechen. Der aus Natriumsalicylat durch *Ferrinitrat* zuerst gefällte rotbraune Körper wird ebenfalls im Laufe eines Tages *schwarz* krystallinisch. Er zeigt das Verhältnis $Fe:C_6H_4(OH)COO$ wie 7:16. Der auf dieselbe Weise aus *Ferrisulfat* dargestellte Körper zeigt das Verhältnis 9:19, er ist *schwarzviolett*. Aus *Ferriacetat* und Natriumsalicylat erhielt ich je nach den Mengenverhältnissen drei Körper, von denen zwei zu der in Frage stehenden Gruppe gehören, der dritte wird weiter unten besprochen werden (S. 53). Aus einer Lösung von Natriumsalicylat und Ferriacetat, welche die Komponenten im Verhältnis Natriumsalicylat zu Eisen wie 3:1 enthält, bekommt man wiederum zuerst eine rotbraune Fällung; diese geht in der Mutterlauge in einen *violetten*, krystallinischen Körper[2]) mit dem Ver-

[1]) Es besteht bei den Analysen von Hopfgartner und bei den meinen Übereinstimmung in Beziehung auf den Kohlenstoff; dagegen finde ich für das Eisen Werte, welche in der Nähe von 13,7 liegen, Hopfgartner solche von etwa 15 Proz.

[2]) Zunächst wie 1:2. Aus der unten folgenden Besprechung geht aber hervor, daß mit 4 multipliziert werden muß.

hältnis $Fe : C_6H_4(OH)COO$ wie 4:8[1]) über. Aus Lösungen mit dem Verhältnis Natriumsalicylat zu Eisen wie 4:1 entsteht ein dem vorigen sehr ähnlicher, mattvioletter Körper der Zusammensetzung $Fe : C_6H_4(OH)COO$ wie 7:15.

Die anscheinend verwickelten Verhältnisse in der Zusammensetzung dieser Körper klären sich in einfacher Weise durch die Annahme, daß es sich bei denselben um Verbindungen der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen, basischen und sauren Salicylsäure-Eisenkomplexe handelt. Daraus, daß nur eine Base, nämlich die Hexasalicylatotriferribase, beobachtet wurde, wird man schließen müssen, daß auch nur diese in den fraglichen Körpern vorhanden ist; dagegen sind zwei Säuren, nämlich die Disalicylato- und die Trisalicylatoferrisäure in Form von Alkalisalzen isoliert worden, und es fragt sich daher, welche von diesen beiden in den schwarzen, bzw. violetten Verbindungen enthalten ist. Aus der Zusammensetzung des violetten Körpers 4:8 geht hervor, daß es nur die Disalicylatoferrisäure sein kann, wenn man daran festhält, daß andererseits die Hexasalicylatoferribase das Kation der Verbindung bildet.

Dafür, daß die Disalicylatoferrisäure das Anion in der Verbindung vorstellt, spricht auch, daß ich Salze der Trisalicylatoferrisäure nur aus alkalischer Lösung erhielt.

Der violette Körper 4:8 (aus Ferriacetat) stellt dann einfach das Salz von 1 Mol. der Hexasalicylatotriferribase mit 1 Mol. der Disalicylatoferrisäure vor:

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6 \atop (OH)_2\right]\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{COO}\right)_2\right] + 8\,^1/_2 H_2O\,.$$

Der schwarze Körper 4:9 (aus Eisenchlorid) enthält im Anion außerdem noch einen Salicylsäurerest:

---

[1]) Diesen bekommt man auch durch Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf das Kaliumsalz der Disalicylatoferrisäure (S. 43, Anm. 1 u. S. 87).

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\left[Fe\left(\begin{matrix}O\\C_6H_4COO\end{matrix}\right)_2\right]_{C_6H_4(OH)COO} + 8^1/_2\,H_2O\,,$$

er bildet sonach ein sekundäres Salz der Base.

Der schwarze, aus Ferrinitrat erhaltene Körper 7 : 16 bildet eine Doppelverbindung des vorhergehenden Körpers 4 : 9 mit einem Monosalicylat der Hexasalicylatobase:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\left[Fe\left(\begin{matrix}O\\C_6H_4COO\end{matrix}\right)_2\right]_{C_6H_4(OH)COO} +$$

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 15\,H_2O.$$

Der zweite mattviolette, feinnadelige Körper, welcher aus Natriumsalicylat und Ferriacetat erhalten wird, zeigt das Verhältnis $Fe : C_6H_4(OH)COO$ wie 7 : 15. Ich erblicke in ihm eine Doppelverbindung des Körpers 4:8 mit einem Mol. Monosalicylat der Hexasalicylatotriferribase:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\left[Fe\left(\begin{matrix}O\\C_6H_4COO\end{matrix}\right)_2\right] +$$

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 14\,H_2O.$$

Der aus Ferrisulfat gewonnene Körper mit dem Verhältnis 9 : 19 ist eine Doppelverbindung des Körpers 4 : 9 mit einem Mol. eines Salzes, welches aus 1 Mol. Hexasalicylatotriferribase und 2 Mol. Disalicylatoferrisäure besteht:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\left[Fe\left(\begin{matrix}O\\C_6H_4COO\end{matrix}\right)_2\right]_{C_6H_4(OH)COO} +$$

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\left[Fe\left(\begin{matrix}O\\C_6H_4COO\end{matrix}\right)_2\right]_2 + 25\,H_2O.$$

Diese Auffassung der schwarzen und violetten Körper als Salze der Hexasalicylatotriferribase mit der Disalicylatoferrisäure wird einmal dadurch gestützt, daß man durch Zusammenreiben des Monosalicylats der Hexabase mit dem Kaliumsalz der Disalicylatoferrisäure mit Hilfe von etwas Wasser einen der schwarzvioletten Körper in der typischen Krystallform (Wetzsteine) erhält.

Sodann unterscheiden sich die Körper in allen ihren Eigenschaften von den Salzen der Hexasalicylatobase. Ich hebe besonders ihre Unlöslichkeit in Alkohol, Aceton und Äther hervor, worin die Salze der Salicylatobase zum Teil sehr leicht löslich sind. Auch die völlig neue Farbe (violett) ist hier anzuführen. Zudem würden die Körper unter der Annahme, daß sie Salicylate der Hexasalicylatobase vorstellen, *sehr* ungewöhnlich zusammengesetzte Salze dieser Base repräsentieren.

Daß die Körper etwa Säuren vorstellen könnten, ist ausgeschlossen. Wäre der Körper 1:2 die freie Disalicylatoferrisäure, so müßte er die Farbe der von mir isolierten Alkalisalze jener Säure aufweisen. Dies ist aber ganz und gar nicht der Fall. Die wäßrige Lösung der Alkalisalze jener Säure ist ferrirhodanidrot, während der Körper ausgesprochen violett ist.

Wenn man daher nicht an völlig neue, bis jetzt nicht beobachtete Komplexe denken will, ist meine Ansicht über die Konstitution der Verbindungen die nächstliegende. Sie steht mit keiner meiner Beobachtungen über die Bildung und Eigenschaften derselben im Widerspruch.

Ich hatte oben S. 47 mitgeteilt, daß die violetten und schwarzen Körper aus den rotbraunen Fällungen, welche Ferrisalze mit Natriumsalicylat geben und welche das Monosalicylat der Hexasalicylatobase vorstellen (S. 39ff.), entstehen, wenn diese in der Mutterlauge verbleiben. Da aber nach meiner Annahme die schwarzen und violetten Körper Salze der Disalicylatoferrisäure mit der Hexabase repräsentieren, muß die genannte Säure unter diesen Umständen entstehen und zwar entweder aus der Fällung allein oder unter Mitwirkung von Salicylsäure und Eisen, die sich in der Mutterlauge befinden. Daß die Salicylate der Hexasalicylatotriferribase schon allein die Neigung besitzen, in die schwarzen Körper (welche Disalicylatoferrisäure enthalten) überzugehen, zeigt sich darin, daß sie, aus der alkoholischen oder der

Acetonmutterlauge herausgenommen, ihre rotbraune Farbe nicht lange behalten, sondern dunkler werden, und zwar um so mehr und um so rascher, je feuchter die Luft ist. Unter Wasser erfolgt die Umwandlung des rotbraunen Körpers in den schwarzen noch leichter.[1]) Andererseits werden die schwarzen und violetten Körper durch Erhitzen mit einer Lösung von Salicylsäure in Alkohol vollständig in Salicylate der Hexasalicylatobase verwandelt (s. oben S. 230), also die Disalicylatosäure in jene Base übergeführt:

$$\underset{\text{Hexasalicylatotriferribase}}{[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6](OH)_3} \underset{\text{mit Alkohol und Salicylsäure}}{\overset{\text{mit Wasser}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{Disalicylatoferrisäure}}{\left[Fe\left(\overset{O}{C_6H_4COO}\right)_2\right]H}$$

Alkohol allein bewirkt diese Umwandlung auch schon, aber nicht vollständig.

Von den Eigenschaften der Salze der Disalicylatoferrisäure mit der Hexasalicylato-triferribase ist mit am auffallendsten ihre *violette Farbe* (auch die schwarzen sind zerrieben violett). Bei der Vereinigung der beiden Komplexe tritt demnach eine neue Farbe auf. Obgleich die Verbindungen sehr schwer in Wasser löslich sind, erteilen sie ihm doch eine schwach violette Farbe. Ich halte es nun für möglich, wenn nicht für wahrscheinlich, daß diese identisch ist mit der Violettfärbung der bekannten *Salicylsäure-Eisenreaktion*, woraus hervorginge, daß diese Farbe Salzen der Disalicylatoferrisäure mit komplexen Ferrikationen zukommt. Ein solches kann z. B. der Hexaquokomplex des Ferrinitrats oder des Ferrisulfats oder verdünnter Lösungen des Ferrichlorids sein: $[Fe(H_2O)_6]\equiv$. Derartige Ferrisalze der Disalicylatoferrisäure müssen jedoch viel leichter löslich sein als die Salze der Hexasalicylatobase mit jener Säure, daher die viel intensivere Violettfärbung, welche man bei Anstellung der Reaktion bekommt. Diesem Umstande schreibe ich es auch zu, daß es mir trotz vieler Be-

[1]) Ich habe aber nicht untersucht, ob sie vollständig ist.

mühungen nicht gelungen ist, ein solches Salz zu isolieren. Dagegen war es mir möglich, ein Salz der Disalicylatoferrisäure darzustellen, welches gleichzeitig die Hexasalicylatoferribase und die *Hexaacetotriferribase* enthält, somit ein basisches Salz vorstellt:

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\right]\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_2\right] + Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_3 + 4H_2O.$$

Dieses Salz löst sich nun in Wasser leichter als die violetten Verbindungen, aber wegen der roten Farbe der Hexaacetatotriferribase nicht rein violett, sondern rotviolett. Salzsäure färbt diese Lösung rein violett, weil sie die Hexaacetatobase zersetzt.

Ich möchte hier bemerken, daß auch die *Grünfärbung*, welche *Ferrisalze in Brenzcatechinlösungen* hervorrufen, sehr wahrscheinlich Ferrisalzen einer komplexen Ferrisäure, nämlich der *violetten Dibrenzcatechinferrisäure* zukommt; auch dort war es gelungen, ein sich grün lösendes Salz jener Säure mit der Hexaacetatotriferribase darzustellen.[1]) Hiernach würden gerade Ferrisalze komplexer Ferrisäuren besondere Farben aufweisen. Dies ist übrigens auch beim *Berlinerblau* der Fall.

Wenn die Violettfärbung der gewöhnlichen Salicylsäurereaktion Ferrisalzen der Disalicylatoferrisäure zukommt, müssen die unter den verschiedenen Umständen auftretenden Violettfärbungen folgendermaßen erklärt werden. Wie ich oben S. 35 mitteilte, beobachtet man bei allmählich gesteigertem Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von Natriumsalicylat zuerst Gelbrotfärbung, welche Farbe die Trisalicylatoferrisäure besitzt, sodann Ferrirhodanidrotfärbung, welche der Disalicylatoferrisäure eigen ist und schließlich Violettfärbung. Diese letztere erklärt sich einfach durch die Bildung eines Ferrisalzes der Disalicylatoferrisäure.

Selbstverständlich erhält man auch dieselbe intensive Violettfärbung bei Zusatz von Eisenchlorid zur

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 874 (1913).

Lösung eines Salzes der Disalicylatoferrisäure und ebenso durch verdünnte Salzsäure, in welch letzterem Fall ein Teil der Salicylatosäure unter Bildung von Eisenchlorid zersetzt wird.

Fügt man vorsichtig verdünnte Eisenchloridlösung zur gelbroten Lösung eines Alkalisalzes der Trisalicylatoferrisäure, so wird sie zunächst ferrirhodanidrot — Bildung von Disalicylatoferrisäure — und dann violett. Hierbei muß also zunächst der Übergang von Trisalicylatosäure in Disalicylatosäure stattfinden. Dieser erfolgt stets, wenn den Alkalisalzen der Trisalicylatosäure durch Zusatz von Säuren Alkali entrissen wird. Die Trisalicylatoferrisäure ist nur beständig in Form ihrer Alkalisalze und besonders bei Gegenwart von Natriumsalicylat und nicht zu viel Alkalihydroxyd. Sie gleicht hierin der *tiefroten Tribrenzcatechinferrisäure.* Auch diese ist nur in Form ihrer neutralen Alkalisalze und bei Gegenwart von Alkalien beständig und geht auf vorsichtigen Zusatz von Säuren in die violette Dibrenzcatechinferrisäure über. Der entsprechende Übergang der Trisalicylatoferrisäure in die Disalicylatoferrisäure unter dem Einfluß von Säuren erfolgt nach der Gleichung:

$$\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_3\right]K_3 + 2\,CH_3COOH = \left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_2\right]K + C_6H_4(OH)COOH + 2\,CH_3COOK\,.$$

Wie Säuren wirkt nun auch Eisenchlorid.

Es entsteht ferner aus den Salzen der Hexasalicylatotriferribase beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure eine tiefviolette Lösung. Dies beruht darauf, daß, wie ich oben S. 51 schon auseinandersetzte, die Hexasalicylatotriferribase in wäßriger Lösung teilweise in Disalicylatoferrisäure sich umlagert (worauf die Bildung der schwarzen und violetten Körper aus dem Salicylat der Base beruht). Dies geschieht nun auch beim Erwärmen mit der sehr verdünnten Salzsäure. Diese bildet aber andererseits, indem sie einen Teil der Base zersetzt, Eisenchlorid, so daß die für die Bildung der

Violettfärbung nötigen Komponenten, nämlich Disalicylatoferrisäure und Ferrisalz, vorhanden sind. Wie durch sehr verdünnte Salzsäure, so entsteht auch durch Erwärmen der Salze der Salicylatobase mit verdünnter Eisenchloridlösung Violettfärbung. Dies ist nach dem Vorhergehenden ohne weiteres verständlich.

Erwärmt man die schwarzen oder violetten Verbindungen, welche, wie oben S. 49ff. ausgeführt, Salze der Disalicylatoferrisäure mit der Hexabase vorstellen, mit sehr verdünnter Salzsäure oder Eisenchloridlösung[1]), so entsteht eine tiefviolette Lösung. Dies ist zu erwarten, da, wie ich oben ausführte, sowohl die Disalicylatoferrisäure als die Hexabase beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure und Eisenchloridlösung tief violett werden.

Es bleibt noch zu erörtern, wie die Violettfärbung einer wäßrigen Lösung von freier Salicylsäure durch Eisenchlorid zustande kommt. Der bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Natriumsalicylat zuerst auftretende Körper ist ein Salicylat der Hexabase. Man darf wohl annehmen, daß auch bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf freie Salicylsäure zuerst diese Base entsteht. Diese gibt aber mit verdünnter Salzsäure und Eisenchloridlösung sofort Violettfärbung, indem sie mehr oder weniger in die Disalicylatoferrisäure übergeht.

Die Neigung zur Bildung der violetten Ferrisalze der Disalicylatoferrisäure scheint groß zu sein. Dies rührt vielleicht daher, daß diese Salze wenig dissoziiert sind.

Ich habe oben S. 51 auseinandergesetzt, daß die in alkoholischer Lösung durchaus beständige Hexabase in wäßriger Lösung bestrebt ist, teilweise in Disalicylatoferrisäure überzugehen. Geschieht dies bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure oder Eisenchlorid, so

[1]) Die Löslichkeit dieser Körper in Eisenchloridlösung mit tief violetter Farbe hat zuerst Hopfgartner beobachtet.

bilden sich die violetten Ferrisalze dieser Säure. Behandelt man nun ein Salz der Base mit Natriumsalicylat- oder Natriumcarbonatlösung, so bilden sich je nach deren Menge die Alkalisalze der ferrirhodanidroten Di- oder der rotgelben Trisalicylatoferrisäure.[1])

Wenn, wie ich annehme, die Eisenchlorid-Salicylsäurereaktion auf der Bildung von Ferrisalzen der Disalicylatoferrisäure beruht, ist es leicht erklärlich, daß auf ganz vorsichtigen Zusatz von verdünntestem Alkali zu einer solchen violetten Lösung die roten Alkalisalze der Salicylatoferrisäuren sich bilden. Dies kann man am einfachsten so konstatieren, daß man zur violetten Lösung gewöhnliches calciumbicarbonathaltiges Wasser hinzufügt; hierdurch tritt Rotfärbung infolge Bildung der Calciumsalze der Salicylatoferrisäuren ein.

II. Kaliumhaltiges Salz der Hexasalicylato-triferribase mit Trisalicylatoferrisäure.

Fügt man zu einer Lösung von 1 Mol. Eisenchlorid eine solche von 3 Mol. Kaliumsalicylat und 2 Mol. Kaliumhydroxyd und beläßt die in der rotgelben Lösung entstehende Fällung in der Mutterlauge, so verwandelt sie sich im Laufe eines Tages in einen schwarzen, krystallinischen Körper, der Eisen, Salicylsäure und Kalium im Verhältnis von 12:27:2 enthält. Dieser Körper, welcher auf ähnliche Weise entsteht wie die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen schwarzen und violetten Verbindungen, muß auch wie diese eine Verbindung der Hexasalicylatobase mit einer Salicylatoferrisäure sein. Er bildet sich in einer rotgelben, alkalisch reagierenden Lösung. Nach den Ausführungen von S. 35 und 49 enthalten aber rotgelbe, alkalische Lösungen vorwiegend

[1]) Desgleichen lösen sich natürlich auch die schwarzen und violetten Körper, welche Verbindungen der Disalicylatosäure mit der Salicylatobase vorstellen, in Natriumsalicylat- oder Natriumcarbonatlösung zu den roten Alkalisalzen der Salicylatoferrisäuren.

die Trisalicylatoferrisäure. Hieraus muß man den Schluß ziehen (die analytischen Werte lassen sich auch nicht anders erklären), daß die Verbindung ein Salz der Trisalicylatoferrisäure ist. Dann ist die einfachste Annahme über den Bau des Körpers die, daß er besteht aus 2 Mol. eines Salzes der Trisalicylatosäure mit Kalium und zugleich mit Hexabase und ferner aus 1 Mol. eines Salzes der Trisalicylatosäure mit der Hexabase allein:

$$2\left(\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right]—\left[Fe\left(\overset{O}{C_6H_4COO}\right)_3\right]K\right) +$$

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\right]\equiv\left[Fe\left(\overset{O}{C_6H_4COO}\right)_3\right] + 25\,H_2O\,.$$

III. Salze der Hexasalicylatoferribase mit Disalicylatoferrosäure.

Wie oben S. 40 Anm. schon ausgeführt wurde, enthält das durch Eindampfen von Eisenbromidlösung dargestellte Bromid zweiwertiges Eisen. Es entspricht der Formel $Fe_3Br_8.6H_2O$. Aus einer alkoholischen Lösung dieses Bromides erhält man auf Zusatz von Lithiumsalicylat im Verhältnis Fe:Li wie 1:3 in reichlicher Ausbeute einen olivbraunen, krystallinischen Körper, welcher neben dreiwertigem Eisen und Salicylsäure auch zweiwertiges Eisen enthält, und zwar verhalten sich $\overset{III}{Fe}:\overset{II}{Fe}:C_6H_4(OH)COO$ wie 3:1:9.

Man kann dieses Salz auch so darstellen, daß man eine alkoholische Eisenchloridlösung mit gepulvertem Eisen teilweise reduziert (s. im experimentellen Teil) und hierauf die alkoholische Lithiumsalicylatlösung hinzugefügt.

Daß diese Verbindung die Hexasalicylatotriferribase enthält, geht daraus hervor, daß Salze des dreiwertigen Eisens mit Alkalisalicylaten in alkoholischer Lösung diese Base geben. Da diese die 3 Atome dreiwertigen Eisens und außerdem 6 Salicylsäurereste beansprucht, bleiben 3 Salicylsäurereste und das 1 Atom zweiwertigen

Eisens übrig. Man darf annehmen, daß das zweiwertige Eisen ebenso wie das dreiwertige mit Salicylsäure eine komplexe Säure bildet, wie auch z. B. Oxalsäure sowohl mit drei- als mit zweiwertigem Eisen zu komplexen Säuren sich verbindet. Es sind aber zwei Salicylatoferrosäuren denkbar, nämlich eine zweibasische mit 2 Mol. Salicylsäure und eine vierbasische mit 3 Mol. Salicylsäure:

$$\left[\overset{II}{Fe}\left(\overset{O}{C_6H_4COO}\right)_2\right]H_2; \qquad \left[\overset{II}{Fe}\left(\overset{O}{C_6H_4COO}\right)_3\right]H_4.$$

Die Oxalsäure bildet mit Eisen lediglich die erstere Form. Daß diese auch in dem olivbraunen Salz enthalten ist, folgt aus der Zusammensetzung des anderen hierher gehörenden, sogleich zu beschreibenden Körpers, für welchen eine Trisalicylatoferrosäure ausgeschlossen ist. Hiernach ist der Körper ein Salz der Hexabase mit 1 Mol. Disalicylatoferrosäure und 1 Mol. Salicylsäure

$$\left[\overset{III}{Fe_3}(C_6H_4(OH)COO)_6\right]\left[\overset{II}{Fe}\left(\overset{O}{C_6H_4COO}\right)_2\right]_{C_6H_4(OH)COO} + 6H_2O.$$

Die Verbindung ist somit ganz gleich gebaut, wie der unter Abschnitt C, 1 (S. 48ff.) wiederholt genannte schwarze Körper 4:9. Er unterscheidet sich von diesem nur dadurch, daß er an Stelle von 1 Mol. Disalicylatoferri-säure 1 Mol. Disalicylatoferro-säure enthält.

Entsprechend seinem Gehalt an zwei- und dreiwertigem Eisen gibt das Salz beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine schwarze Fällung, welche aus Fe_3O_4 und $Fe_2O_3.xH_2O$ besteht.

Reduziert man sodann eine alkoholische Eisenbromidlösung mit gepulvertem Eisen weitgehend, so daß sehr viel Ferrosalz vorhanden ist, so bekommt man auf Zusatz von Lithiumsalicylat einen schwarzbraunen krystallinischen Körper, welcher das Verhältnis $\overset{III}{Fe}:\overset{II}{Fe}:C_6H_4(OH)COO$ wie 1:1:4 aufweist. Da derselbe zweifellos wiederum die Hexasalicylatotriferribase enthält, muß mindestens mit 3 multipliziert werden: 3:3:12. Zieht man

die für diese Base erforderlichen 3 Atome dreiwertigen Eisens und sechs Salicylsäurereste ab, dann bleiben die 3 Atome des zweiwertigen Eisens und sechs Salicylsäurereste übrig; diese bilden miteinander 3 Mol. Disalicylatoferrosäure. Der Körper stellt hiernach ein saures Salz von 1 Mol. Hexabase mit 3 Mol. Disalicylatoferrosäure vor:

$$\left[{}^{III}_{Fe_3}(C_6H_4(OH)COO)_6\right] = \left(H\left[{}^{II}_{Fe}\left(C_6H_4{}^{O}_{COO}\right)_2\right]\right)_3 + 5\tfrac{1}{2}H_2O\,.$$

Experimenteller Teil.

I. Über komplexe Eisenverbindungen der Benzoesäure.

A. Salze der Hexabenzoatotriferribase.

Das *Ausgangsbenzoat* zur Darstellung aller übrigen Salze bereitete ich auf folgende Weise: Eine Lösung von 135 g Eisenchloridhexahydrat ($^1/_2$ Mol) in etwa $^1/_2$ Liter Wasser wurde in eine filtrierte Lösung von 250 g Natriumbenzoat (1,5 Mol) in 3 Liter Wasser langsam unter kräftigem Umrühren einfiltriert. Der amorphe fleischrote Niederschlag wurde dann auf einer Nutsche abgesaugt und mit 20—25 Liter kaltem Wasser ausgewaschen. Seine Lösung in verdünnter Salpetersäure gibt dann noch mit Silbernitrat eine deutliche Opalescenz. Ich trocknete ihn bei etwa 40°. Er bildet dann ein feines, leichtes fleischrotes Pulver.

0,3832 g gaben 10,8 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$.[1]) — 0,3710 g gaben 10,5 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,2266 g gaben 6,4 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,8091 g gaben 0,1825 Fe_2O_3. — 0,1614 g gaben 0,3331 CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_5COO)_6 \atop (OH)_2\right] C_6H_5COO \quad (1048{,}6).$$

Ber.:	Fe	15,98				C_6H_5COO	80,78
Gef.:	Fe	15,74;	15,80;	15,77;	15,78	C_6H_5COO	81,11

Das Verhältnis Fe:C_6H_5COO in diesem Benzoat ist wie 3:7,12, es stellt also ein nicht ganz reines Monobenzoat der Hexabenzoatotriferribase dar.

[1]) Das Eisen wurde durch Erhitzen der Salze mit Salzsäure und Jodkalium unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat, Einleiten der Joddämpfe in Jodkaliumlösung und Titration mit $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

1. *Hexabenzoatotriferritribenzoat,*

$[Fe(C_6H_5COO)_6](C_6H_5COO)_3$ (1256,9).

10 g des Ausgangsbenzoates werden mit 60 g Chloroform, welches in der Kälte mit Benzoesäure gesättigt wurde, am Rückflußkühler erhitzt. Es findet allmählich Lösung statt, und bei fortgesetztem Kochen beginnt nach 1—2 Stunden die Abscheidung des Benzoates, dessen Menge sich bei weiterem Kochen noch vermehrt. Man wäscht es mit kaltem Chloroform und trocknet es mehrere Tage bei 35—40°, um das anhaftende Chloroform zu vertreiben. Diese Benzoate halten das Lösungsmittel, aus welchem sie auskrystallisiert sind, ziemlich hartnäckig zurück, sei es Chloroform, Benzol, Aceton oder Äther; sie mußten daher auf die angegebene Weise davon befreit werden.

Orangegefärbtes Pulver, unter dem Mikroskop dünne, symmetrisch-sechsseitige, hellorange gefärbte Blättchen.

0,4082 g gaben 9,85 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,4896 g gaben 0,0921 Fe_2O_3. — 0,3422 g gaben 8,15 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,2686 g gaben 0,5884 CO_2.

Ber.:	Fe 13,33		C_6H_5COO 86,67
Gef.:	Fe 13,48; 13,16; 13,31		C_6H_5COO 86,1.

2. *Hexabenzoatotriferridibenzoat,*

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\ OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2$ (1152,9) bzw. $+ 2H_2O$ (1188,9).

a) *Wasserfrei.* Man bringt 10 g Ausgangsbenzoat in einer Patrone in einen Soxhletschen Extraktionsapparat und extrahiert mit der nötigen Menge Benzol (etwa 100 ccm), welches in der Kälte mit Benzoesäure gesättigt wurde, mehrere Tage lang. Hierbei scheidet sich das Benzoat allmählich aus dem Benzol aus. Man wäscht es mit Benzol und trocknet es wie das vorhergehende Salz.

Orange gefärbtes Pulver, unter dem Mikroskop hellorange, durchsichtige Nadeln.

0,1882 g gaben 4,85 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3N_2$. — 0,1895 g gaben 0,0396 Fe_2O_3. — 0,6086 g gaben 15,65 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,1480 g gaben 0,3172 CO_2.

Ber.:	Fe 14,53	C_6H_5COO 83,99
Gef.:	Fe 14,37; 14,61; 14,37	C_6H_5COO 84,23.

b) Mit $2H_2O$. Man verfährt wie bei a, aber unter Benutzung von Äther, der mit Benzoesäure kalt gesättigt wurde.

Orangerotes Pulver, unter dem Mikroskop anscheinend sechsseitige, mehrflächig begrenzte, durchsichtige, hellorange gefärbte Säulen.

0,2854 g gaben 0,0578 Fe_2O_3. — 0,3396 g gaben 8,75 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,1756 g gaben 0,3613 CO_2. — 0,3512 g gaben 8,95 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$.

Ber.:	Fe 14,09	C_6H_5COO 81,45
Gef.:	Fe 14,17; 14,39; 14,23	C_6H_5COO 80,7.

3. *Hexabenzoatotriferrimonobenzoat,*

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 2^1/_2H_2O$ (1093,9) bzw. $+ {}^1/_2H_2O$ (1057,9).

a) Mit $2^1/_2H_2O$. Man erhitzt 3—10 g Ausgangsbenzoat mit 40—50 g Aceton, das in der Kälte mit Benzoesäure gesättigt wurde, mehrere Stunden lang am Rückflußkühler. Hat man wenig Benzoat genommen, so findet Lösung statt, und bei fortgesetztem Kochen scheidet sich das Monobenzoat aus. Bei Anwendung größerer Mengen Ausgangsbenzoat tritt scheinbar keine Lösung ein, es findet aber trotzdem die Verwandlung in das neue Benzoat statt, indem sich jenes vorübergehend löst. Man entfernt die Benzoesäure durch Waschen mit Aceton und trocknet das Salz bei 40° längere Zeit (wie die vorhergehenden Salze).

Glänzendes, dunkelrot-orange gefärbtes Krystallmehl, unter dem Mikroskop vielflächige, vorzüglich ausgebildete, durchsichtige, hellorange gefärbte Krystalle.

0,5216 g gaben 0,1152 Fe_2O_3. — 0,3872 g gaben 10,7 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,1723 g gaben 0,3397 CO_2. — 0,1568 g gaben 0,3088 CO_2. — 0,3098 g gaben 8,55 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,1674 g gaben 0,3296 CO_2.

Ber.: Fe 15,32 C_6H_5COO 77,46
Gef.: Fe 15,45; 15,43; 15,42 C_6H_5COO 77,48; 77,4; 77,38.

b) Mit $^1/_2H_2O$. Man löst 5 g des ockerbraunen sehr basischen Benzoates mit rund 28 Proz. Eisen (s. u. S. 70) in 30 g mit Benzoesäure kalt gesättigtem Aceton durch Erhitzen am Rückflußkühler. Beim Erkalten und beim Verdunsten des Acetons scheidet sich der neue Körper aus.

Je nach der Größe der Krystalle mehr oder weniger dunkelrot-oranger, glänzender Körper, unter der Lupe nach einer Achse gestreckte, vielflächige, vorzüglich ausgebildete, rote Krystalle.

0,4124 g gaben 0,0931 Fe_2O_3. — 0,3890 g gaben 0,0882 Fe_2O_3. — 0,1541 g gaben 0,3127 CO_2.

Ber.: Fe 15,84 C_6H_5COO 80,09
Gef.: Fe 15,80: 15,86 C_6H_5COO 79,75.

4. *Verbindungen von 1 Mol. Dibenzoat der Hexabenzoatobase mit 1, 2 und 3 Mol. Monobenzoat derselben Base.*

a) $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO$ (2201,7).

Man erhitzt 10 g Ausgangsbenzoat mit 100 g 96prozentigem Alkohol, in welchem Benzoesäure bis zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst wurde, am Rückflußkühler bis zur Lösung, filtriert heiß und kocht dann weiter (immer am Rückflußkühler), worauf nach einiger Zeit die Ausscheidung von Krystallen beginnt, was mit heftigem Stoßen verknüpft ist. Nach einigen Stunden vermehrt sich die Ausbeute nicht mehr. Man wäscht das Salz mit starkem Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Rotorange gefärbtes, glänzendes Krystallmehl, unter dem Mikroskop orangerote, vierseitige, hemimorphe Säulen, nach einer Richtung quaderartig rechtwinklig entwickelt, nach der andern an einigen Flächen sich verjüngend.

0,5364 g gaben 0,1162 Fe_2O_3. — 0,1624 g gaben 0,3390 CO_2. — 0,2019 g gaben 0,0439 Fe_2O_3.

Ber.: Fe 15,22 C_6H_5COO 82,46
Gef.: Fe 15,15; 15,21 C_6H_5COO 82,00.

b) $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + 2\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 2H_2O$ (3286,6).

Man extrahiert 10 g Ausgangsbenzoat mit etwa 100 g Benzol in einem Soxhletschen Extraktionsapparat 2 bis 3 Tage lang. Das neue Benzoat scheidet sich hierbei ab.

Mattseidenglänzendes, gelblich-orange gefärbtes Pulver, unter dem Mikroskop nadelförmige Krystalle.

0,3330 g gaben 9,05 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,2514 g gaben 6,8 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,3086 g gaben 8,4 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,3428 g gaben 0,0758 Fe_2O_3. — 0,1812 g gaben 0,3726 CO_2.

Ber.: Fe 15,29 C_6H_5COO 81,02
Gef.: Fe 15,18; 15,11; 15,21; 15,43 C_6H_5COO 80,81.

c) $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + 3\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 6H_2O$ (4407,4).

Man erhitzt 5 g Ausgangsbenzoat mit 50 g absolutem Alkohol an einem Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, etwa 3 Stunden lang. Hierbei verwandelt sich das amorphe Benzoat unter vorübergehender Lösung in das neue Salz.

Glitzerndes, rötlich-orange gefärbtes Krystallmehl, unter dem Mikroskop rechtwinklig vier- und gleichseitige, dicke Täfelchen, bzw. rechtwinklige, kurze Säulen.

0,4738 g gaben 12,9 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,4984 g gaben 13,4 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,1510 g gaben 0,3111 CO_2. — 0,3878 g gaben 0,0840 Fe_2O_3. — 0,5322 g gaben 0,1156 Fe_2O_3.

Ber.: Fe 15,21 C_6H_5COO 79,64
Gef.: Fe 15,21; 15,02; 14,96; 15,15; 15,2 C_6H_5COO 79,08.

5. *Hexabenzoatotriferriperchlorat,*

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 + 3H_2O$ (1081,3).

Man löst 2 g Ausgangsbenzoat in 27 g 96prozentigem Alkohol und 6 g Überchlorsäure von 20 Proz. unter Erwärmen auf und fügt zur heißen, filtrierten Lösung 35 g siedendes Wasser. Die Krystallisation beginnt sogleich. Man wäscht das Salz mit verdünntem Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Orange gefärbtes, glänzendes, krystallinisches Pulver, welches nach einiger Zeit matt wird. Unter dem Mikroskop entweder flache, parallel aggregierte, lange Tafeln oder bei längerem Verweilen unter der Mutterlauge einzelne Säulen.

0,6469 g gaben 18,05 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,3466 g gaben 9,55 ccm $^n/_{10}$ $S_2O_3Na_2$. — 0,2644 g gaben 0,0596 Fe_2O_3. — 0,1432 g gaben 0,2445 CO_2. — 0,5537 g gaben 0,0716 AgCl. [1])

Ber.:	Fe 15,50	ClO_4 9,20	C_6H_5COO 67,16
Gef.:	Fe 15,58; 15,4; 15,70	ClO_4 8,97	C_6H_5COO 67,10.

6. *Hexabenzoatotriferriperchloratbenzoat,*

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\ OH\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}C_6H_5COO + H_2O\\ ClO_4\end{matrix}\right] \quad (1149{,}3).$$

Man löst 5 g Ausgangsbenzoat in 50 ccm 96 prozentigem Alkohol unter Zusatz von 10 g Überchlorsäure von 20 Proz. in der Hitze, filtriert und konzentriert in einer Porzellanschale auf schwach angeheiztem Wasserbade. Hierbei krystallisiert das Perchloratbenzoat am Rande der Schale in schönen, roten Kryställchen aus, welche unter der Lupe dicke, regelmäßig sechsseitige Platten bilden. Man wäscht sie mit verdünntem Alkohol.

0,6399 g gaben 17,0 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,1484 g gaben 0,3268 g CO_2. — 0,5589 g gaben 0,0706 AgCl. — 0,7950 g gaben 0,1684 Fe_2O_3. — 0,8206 g gaben 7,25 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$.

Ber.:	Fe 14,58	ClO_4 8,66	C_6H_5COO 73,72
Gef.:	Fe 14,84; 14,82	ClO_4 8,76; 8,79	C_6H_5COO 73,73.

7. *Verbindungen von Perchlorat mit Perchloratbenzoat,*

a) $$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\ (OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\ OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_5COO +\\ ClO_4\end{matrix}$$
$$5\,H_2O \quad (2248{,}6).$$

Die heiße filtrierte Lösung von 3 g Ausgangsbenzoat in 35 g 96 prozentigem Alkohol und 9 g Überchlorsäure von 20 Proz. wird mit 65 g kochendem Wasser langsam unter Umrühren vermischt. Die Krystallisation beginnt

[1]) Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde mit getrocknetem Natriumcarbonat etwa 3 Stunden lang schwach geglüht.

sofort und ist nach etwa einer Stunde beendigt. Man befreit das Salz von etwa mitausgeschiedener Benzoesäure durch Waschen mit verdünntem Alkohol.

Gelborange gefärbtes, glänzendes Krystallpulver, unter dem Mikroskop sowohl vierseitige Platten von rhombischem Umriß, die häufig parallel aggregiert sind, als auch sechsseitige Platten.

0,3866 g gaben 0,0842 g Fe_2O_3. — 0,4531 g gaben 0,0570 g AgCl. — 0,5502 g gaben 14,8 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,3733 g gaben 9,9 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,6129 g gaben 0,0738 g AgCl. 0,1457 g gaben 0,2583 g CO_2. — 0,3314 g gaben 0,0706 g Fe_2O_3.

Ber.:	Fe 14,90	ClO_4 8,85	C_6H_5COO 69,98
Gef.:	Fe 15,23; 15,02; 14,81; 14,90	ClO_4 8,73; 8,4	C_6H_5COO 69,67

b) $2\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}ClO_4\\C_6H_5COO\end{matrix} + 6\,H_2O$ (3293,9).

Man löst 5 g Ausgangsbenzoat in 60 g 96prozentigem Alkohol und 12 g Überchlorsäure von 20 Proz. in der Hitze, filtriert und fügt 20 g heißes Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit schießen braune, sechsseitige Säulen mit aufgesetzter Pyramide an. Sie sind in der Mutterlauge vollkommen klar und sehr schön glänzend, verlieren aber nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol ziemlich rasch ihren Glanz und zerfallen dann zu einem mattbraunen Pulver. Dieses letztere wurde analysiert. Es gibt im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser ab.

0,4512 g gaben 0,0981 g Fe_2O_3. — 0,5165 g gaben 0,0696 g AgCl. — 0,1548 g gaben 0,3078 g CO_2. — 0,7703 g gaben 0,1670 g Fe_2O_3. — 0,5206 g gaben 0,1119 g Fe_2O_3.

Ber.:	Fe 15,26	ClO_4 9,06	C_6H_5COO 69,82
Gef.:	Fe 15,21; 15,23; 15,04	ClO_4 9,35	C_6H_5COO 69,75

8. *Hexabenzoatotriferrichloroplatinat,*

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\frac{PtCl_6}{2} + 2\,H_2O\ (1167{,}8).$$

Man löst 6 g Ausgangsbenzoat und 2 g $PtCl_6H_2$, $6\,H_2O$ unter Erwärmen in 50 g 96prozentigem Alkohol, filtriert und läßt über Schwefelsäure verdunsten. Das Chloro-

platinat krystallisiert in Form großer, brauner, rechtwinkliger, langer Tafeln, die in der Mutterlauge glänzend und durchsichtig sind. Beim Waschen mit verdünntem Alkohol, sowie beim Trocknen (auch an der Luft) werden sie jedoch rasch matt und zerfallen. Ich habe das über Schwefelsäure getrocknete Salz analysiert.

1,1569 g gaben 0,0951 g Pt[1]); 0,2349 g Fe_2O_3.

Ber.:	Fe 14,35	Pt 8,36
Gef.:	Fe 14,20	Pt 8,22

9. Verbindungen von Nitrat mit Nitratbenzoat.

a) $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]NO_3 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_5COO\\NO_3\end{matrix} + 3H_2O$ (2137,7).

Man löst 2 g Ausgangsbenzoat in 20 g 96prozentigem Alkohol unter Zusatz von 1 g 20prozentiger Salpetersäure unter Erwärmen, filtriert und läßt über Schwefelsäure verdunsten.

Das Salz scheidet sich in glänzenden Krystallen aus, die jedoch nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol beim Trocknen zu einem orange gefärbten Pulver zerfallen. Die unverwitterten Krystalle bilden dicke Platten von rhomboedrischem Habitus.

0,4690 g gaben 0,1063 g Fe_2O_3. — 0,1596 g gaben 0,2980 g CO_2. — 0,5804 g gaben 5,75 ccm $^1/_{10}$n-HCl[2]). — 0,5154 g gaben 0,1144 g Fe_2O_3.

Ber.:	Fe 15,68	NO_3 5,80	C_6H_5COO 73,61
Gef.:	Fe 15,85; 15,88	NO_3 6,14	C_6H_5COO 73,38

b) $3\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]NO_3 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_5COO\\NO_3\end{matrix} + 7H_2O$ (4189,4).

Man löst 2 g Ausgangsbenzoat in 20 g 96prozentigem Alkohol unter Zusatz von 3 g 20prozentiger Salpetersäure in der Wärme, filtriert und setzt 10 g heißes Wasser hinzu. Die Ausscheidung des Salzes beginnt sofort. Die

[1]) Das Platin wurde in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Magnesium abgeschieden.

[2]) Die Salpetersäure wurde durch Reduktion zu Ammoniak mit Dewardascher Legierung in alkalischer Lösung bestimmt.

Krystalle bilden parallel aggregierte und zu vielen aufeinander geschichtete, gerade abgeschnittene Tafeln, welche beim Trocknen in ein mattbraunes, grobes Pulver zerfallen.

0,4942 g gaben 0,1144 g Fe_2O_3. — 0,0974 g gaben 0,1792 g CO_2. — 0,4894 g gaben 4,95 ccm $^1/_{10}$n-HCl. — 0,4991 g gaben 0,1143 g Fe_2O_3. — 0,1688 g gaben 0,3096 g CO_2.

Ber.:	Fe 16,00	NO_3 5,92	C_6H_5COO 72,23
Gef.:	Fe 16,19; 16,02	NO_3 6,29	C_6H_5COO 72,31; 72,03

B. Benzoate der Pentabenzoatotriferribase.

1. *Pentabenzoatotriferrimonobenzoat,*

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + {}^1/_2H_2O \text{ (953,8).}$$

a) Mit $^1/_2H_2O$. Man erhitzt 5 g Ausgangsbenzoat mit 30 g Aceton mehrere Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Hierbei findet die Umwandlung in das neue Salz statt.

Es bildet ein braunorange gefärbtes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop sehr gut ausgebildete, durchsichtige Würfel.

0,3990 g gaben 12,6 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,4429 g gaben 0,112 Fe_2O_3. — 0,1648 g gaben 0,3162 CO_2.

Ber.:	Fe 17,57	C_6H_5COO 76,14
Gef.:	Fe 17,64; 17,69	C_6H_5COO 75,4

b) Mit $1H_2O$. Man löst 10 g Ausgangsbenzoat in 100 g Aceton in der Wärme, filtriert und läßt in der Kälte krystallisieren. Dieses Benzoat ist nicht einheitlich, aber aus seiner Lösung in heißem Chloroform erhält man beim Erkalten und Verdunsten des Chloroforms das obige Benzoat in reinem Zustand.

Braunorange gefärbtes Pulver, etwas dunkler als das vorhergehende Salz, unter dem Mikroskop Krystalle vom Habitus von Bipyramiden, die teilweise gerade abgeschnitten sind.

0,2990 g gaben 0,0744 Fe_2O_3. — 0,5539 g gaben 0,1372 Fe_2O_3. — 0,1603 g gaben 0,3071 CO_2.

b) $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + H_2O$ (962,8).

Ber.:	Fe	17,40		C_6H_5COO	75,43
Gef.:	Fe	17,40;	17,33	C_6H_5COO	75,29

2. *Verbindungen der Monobenzoate der Penta- und der Hexabenzoatotriferribase,*

a) $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO +$

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + 2\,H_2O$ (2029,7).

Man löst 7 g des Ferribenzoates 6:15 (Nr. 4a, S. 63) in 50 g Aceton in der Hitze, filtriert und läßt auskrystallisieren.

Krystallinische, braunrote Krusten, zerrieben zimtbraun; einzelne Individuen zeigen dickplattigen, scheinbar rhomboedrischen Habitus.

0,7426 g gaben 0,1779 Fe_2O_3. — 0,4726 g gaben 0,1141 Fe_2O_3. — 0,4076 g gaben 0,0969 Fe_2O_3. — 0,1679 g gaben 0,3300 CO_2.

Ber.:	Fe	16,51		C_6H_5COO	77,53
Gef.:	Fe	16,76;	16,89; 16,63	C_6H_5COO	77,24

b) $3\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO +$

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5COO + H_2O$ (3901,3).

Man läßt die bei der Darstellung des sehr basischen Benzoates mit rund 28 Proz. Eisen (s. u. S. 70) erhaltene Mutterlauge in offenen Gefäßen während mehrerer Tage verdunsten. Die hierbei sich bildende krystallinische Kruste, die keinen einheitlichen Körper vorstellt, wird getrocknet und aus Aceton umkrystallisiert.

Braune, krystallinische Kruste, einzelne Individuen sind dickplattig, ungleich sechsseitig.

0,5475 g gaben 16,8 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,4396 g gaben 13,5 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,5274 g gaben 0,1296 Fe_2O_3. — 0,1492 g gaben 0,2932 CO_2.

Ber.:	Fe	17,18		C_6H_5COO	77,56
Gef.:	Fe	17,14;	17,15; 17,19	C_6H_5COO	77,23

C. Benzoat der Tribenzoatotriferribase.

$$\left[\begin{matrix}(C_6H_5COO)_3\\ Fe\,O\\ (OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO \quad (718{,}7).$$

Wie oben (S. 27) ausgeführt wurde, wird den Benzoaten der Hexbenzoatobase durch Erwärmen mit wäßrigem Alkohol Benzoesäure entzogen. Man erhält hierbei braune, mikrokrystallinische Körper, deren Eisengehalt zwischen 26,8 und 30,5 Proz. schwankt. Löst man z. B. 10 g Ausgangsbenzoat in 300 g 90 prozentigem Alkohol in der Hitze, so beobachtet man, daß nach erfolgter Lösung bald die Abscheidung eines braunen, pulverförmigen Körpers eintritt. Dieser enthält 30,5 Proz. Eisen (0,4348 g verbrauchten 23,75 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung). Erhitzt man andererseits 40 g Ausgangsbenzoat mit 300 g Alkohol von 75 Proz., so findet keine sichtbare Lösung statt, aber das Benzoat verwandelt sich trotzdem in ein basisches mit 26,8 Proz. Eisen (0,1802 g verbrauchten 8,65 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung).

Bei einem weiteren Versuch mit 94 prozentigem Alkohol erhielt ich ein Benzoat mit 28,8 Proz. Eisen (0,3846 g verbrauchten 19,8 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung).

Wenn man nun die Lösung dieses nicht einheitlichen, basischen Benzoates in Aceton (5 g Benzoat in 30 g Aceton) bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt, krystallisiert das oben beschriebene *Monobenzoat der Triferribase* aus. Man wäscht es rasch mit wenig Aceton und trocknet es bei 40°.

Dunkelbraune, sechsseitige Säulen mit Pyramiden.

0,2715 g gaben 11,15 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,1546 g gaben 0,2646 CO_2. — 0,3652 g gaben 0,1199 Fe_2O_3.

Ber.:	Fe	23,31		C_6H_5COO	67,37
Gef.:	Fe	22,94;	22,97	C_6H_5COO	67,26

II. Über komplexe Eisenverbindungen der Salizylsäure.

A. Salze der beiden Salicylatoferrisäuren und der Ferrisäure des Salicylsäuremethylesters.

1. *Kaliumsalz der Disalicylatoferrisäure.* (Vgl. oben S. 34).

Man löst 2,7 g $FeCl_3.6H_2O$ in 50 g Wasser auf und gießt diese Lösung in eine solche von 5,5 g Salicylsäure und 3,9 g Kaliumhydroxyd in ebenfalls 50 g Wasser ($Fe : C_7H_6O_3 : KOH = 1 : 4 : 7$), filtriert und läßt im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Das Salz scheidet sich in äußerst zarten, zu Kugeln aggregierten Nädelchen aus. Man wäscht rasch mit wenig Wasser und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Dunkel kupferrotes Pulver, in Wasser mit der Farbe des Ferrirhodanids löslich.

1,0318 g gaben 0,1912 Fe_2O_3. — 0,6702 g gaben 0,1264 Fe_2O_3. — 0,9639 g gaben 0,1904 K_2SO_4. — 0,1669 g gaben 0,2308 CO_2.

$$\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_2\right]K + 4H_2O \quad (439{,}1).$$

Ber.:	Fe	12,72	K	8,91	C	38,26
Gef.:	Fe	12,96; 13,19	K	8,86	C	37,71

2. *Rubidiumsalz der Disalicylatoferrisäure.*

Man löst 2,7 g $FeCl_3.6H_2O$ in 50 g Wasser und gießt diese Lösung in eine solche von 4,1 g Salicylsäure und 6,1 g Rubidiumhydroxyd in ebenfalls 50 g Wasser ($Fe : C_7H_6O_3 : RbOH = 1 : 3 : 6$), filtriert usw. wie beim Kaliumsalz.

Dunkel kupferrotes Pulver, bestehend aus kugelförmigen Aggregaten äußerst feiner Nadeln.

0,7390 g gaben 0,1236 Fe_2O_3 und 0,1986 Rb_2SO_4. — 0,1418 g gaben 0,1808 CO_2.

$$\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_2\right]Rb + 2H_2O \text{ (479,4)}.$$

Ber.:	Fe	11,65	Rb	17,82	C 35,04
Gef.:	Fe	11,70	Rb	17,25	C 34,77

3. *Kaliumsalz der Trisalicylatoferrisäure.* (Vgl. oben S. 36).

Dieses Salz erhält man aus einer *alkoholischen* Lösung von Ferriacetat, Kaliumsalicylat und Kaliumhydroxyd im Verhältnis $Fe : C_7H_6O_3 : KOH = 1 : 4 : 7$.

Man löst einerseits 4 g Kaliumhydroxyd in 40 g 96 prozentigem Alkohol, filtriert und fügt eine Lösung von 5,5 g Salicylsäure in 20 g Alkohol hinzu. Ein etwa entstehender Niederschlag löst sich beim Schütteln wieder auf. Andererseits löst man 2,2 g Ferriacetat[1]) in 15 g heißem Alkohol, filtriert und gießt das kalte Filtrat in die obige Lösung. Die Abscheidung des rotgelben Salzes beginnt meistens sogleich, zuweilen aber auch erst nach einiger Zeit. In beiden Fällen stellt man die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure, um eine gute Ausbeute zu bekommen. Man wäscht mit Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

Das Salz stellt ein ziegelrotes Pulver dar, u. d. M. regelmäßig sechsseitige Blättchen. Die wäßrige Lösung ist feurig gelbrot, in Alkohol ist das Salz wenig löslich. Die übrigen Eigenschaften s. oben S. 224.

0,3024 g gaben 0,0402 Fe_2O_3. — 0,4052 g gaben 0,1720 K_2SO_4. — 0,1362 g gaben 0,2049 CO_2.

$$\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_3\right]K_3 + 1^1/_2\,H_2O \text{ (608,2)}.$$

Ber.:	Fe	9,18	K	19,28	C 41,24
Gef.:	Fe	9,30	K	19,05	C 41,03

4. *Rubidiumsalz der Trisalicylatoferrisäure.*

Man verfährt wie beim Kaliumsalz und nimmt auf die oben angegebene Menge Salicylsäure und Ferriacetat

[1]) $Fe_6(CH_3COO)_{13}(OH)_5 . 3H_2O$ (1325), s. Z. anorg. Chem. 67, 250 (1910).

7,2 g Rubidiumhydroxyd. Das Salz ist etwas leichter in Alkohol löslich als das Kaliumsalz, seine Abscheidung, erfolgt daher etwas langsamer.

Leuchtend orangerotes Pulver, u. d. M. rechtwinklige vierseitige Blättchen.

0,5332 g gaben 0,0576 Fe_2O_3 und 0,2823 Rb_2SO_4. — 0,1297 g gaben 0,1594 CO_2.

$$\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_3\right]Rb_3 + 2H_2O \quad (756{,}3).$$

Ber.:	Fe	7,38	Rb	33,89	C 33,32
Gef.:	Fe	7,55	Rb	33,89	C 33,52

5. *Kaliumsalz der Ferrisäure des Salicylsäuremethylesters.* (Vgl. oben S. 37).

Man löst 2,2 g Ferriacetat[1]) in 15 ccm heißem Alkohol, filtriert, fügt 22,5 g Salicylsäuremethylester hinzu und hierauf in einem Guß 15 ccm 10prozentige alkoholische Kalilauge (Fe : Ester : KOH = 1 : 15 : 3). Das Salz scheidet sich sogleich aus; nach 2 Stunden trennt man es von der Mutterlauge und wäscht es mit absolutem Alkohol. Dann wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz riecht schwach nach Salicylsäuremethylester.

Matt rotbraunes Pulver, u. d. M. feine, hellbraune, durchsichtige, parallelaggregierte Nädelchen. Das Salz ist unlöslich in Wasser, beim Erhitzen damit tritt völlige Zersetzung ein.

0,3408 g gaben 0,0423 Fe_2O_3. — 0,2303 g gaben 0,0302 K_2SO_4. — 0,1085 g gaben 0,2128 CO_2.

$$\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OOCH_3\right)_4\right]K \quad (699{,}1).$$

Ber.:	Fe	7,99	K	5,56	C 54,93
Gef.:	Fe	8,7[2])	K	5,9	C 53,5[2])

[1]) Siehe S. 72 Anm.

[2]) Die mangelhafte Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten rührt von der großen Zersetzlichkeit des Salzes her.

B. Basen.

I. Salze der Hexasalicylatotriferribase.

1. *Monosalicylat der Hexasalicylatotriferribase,* ($Fe : C_7H_5O_3 = 3 : 7$). (Vgl. oben S. 39.)

a) Man überschichtet eine filtrierte Lösung von 4,8 g Natriumsalicylat in 50 g Wasser mit etwa 40 ccm Äther und fügt eine Lösung von 2,7 g $FeCl_3.6H_2O$ in 50 g Wasser hinzu ($Fe : C_6H_4(OH)COONa = 1 : 3$). Der sogleich entstehende Niederschlag sammelt sich in der Ätherschicht an; man nutscht ihn ab und trocknet ihn ohne Verzug im Vakuum über Schwefelsäure. Hierauf wird er zur Beseitigung etwa noch vorhandener Salicylsäure mit Äther gewaschen und sodann bei etwa 50° mehrere Stunden getrocknet. Der zuerst rotgelbe Körper wird hierbei braun. Er bildet ein feines Pulver, u. d. M. ohne erkennbare Krystallform. Er ist unzersetzt löslich in Alkohol, Aceton und Äther, dagegen wird er von Wasser zersetzt unter teilweisem Übergang in Disalicylatosäure (S. 52).

0,1650 g gaben 0,0328 Fe_2O_3. — 0,1209 g gaben 0,0258 Fe_2O_3. — 0,1082 g gaben 0,1912 CO_2. — 0,1282 g gaben 0,0256 Fe_2O_3. — 0,1350 g gaben 0,2376 CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6 \atop (OH)_2\right] C_6H_4(OH)COO + 3H_2O \quad (1214{,}8).$$

Ber.:	Fe	13,80	C	48,40
Gef.:	Fe	13,91; 13,77; 13,97	C	48,19; 48,0

b) Wenn man in der Hitze fällt, kann man denselben Körper auch ohne Zusatz von Äther darstellen. Auf diese Weise hat ihn Hopfgartner zuerst erhalten. Ich folgte seiner Darstellungsvorschrift[1]) bis zur Auskrystallisation aus Alkohol und Äther, wusch ihn jedoch mit Alkohol und trocknete ihn (s. unten), während Hopfgartner durch Waschen mit Äther einen Krystalläther enthaltenden Körper erhält. Der von mir dargestellte enthält 2 Mol. Krystallalkohol, welche bei 40 bis

[1]) Monatsh. 29, 696 (1908).

50° entweichen. Der alkoholhaltige Körper bildet ein glänzendes, dunkel rotbraunes, krystallinisches Pulver, u. d. M. rotbraune, durchscheinende, sehr gut ausgebildete, vielflächige Krystalle von rhomboedrischem Habitus. Der vom Alkohol befreite Körper bildet ein schwarzbraunes Pulver; da er sich aber noch in Aceton löst, hat er sonst keine Veränderung erlitten und ist nicht in einen Körper der Gruppe C übergegangen.

0,2424 g gaben 0,0466 Fe_2O_3. — 0,1238 g gaben 0,2259 CO_2. — 0,2350 g gaben 0,0444 Fe_2O_3. — 0,1374 g gaben 0,2465 CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6 \atop (OH)_2\right] C_6H_4(OH)COO + 2C_2H_5OH + 2H_2O \quad (1278{,}9).$$

Ber.:	Fe	13,10	C	49,73
Gef.:	Fe	13,45; 13,22	C	49,77; 48,9

Analyse des vom Krystallalkohol und Krystallwasser befreiten Salzes.

0,4264 g gaben 0,0864 Fe_2O_3 = 14,17 Proz. Fe;
0,1466 g „ 0,2652 CO_2 = 49,34 „ C;
hiernach verhält sich $Fe : C_6H_4(OH)COO = 3 : 6{,}95$.

2. *Sesquisalicylat der Hexasalicylatobase*, ($Fe : C_7H_5O_3 = 6 : 15$). (Vgl. oben S. 41.)

a) Man löst 5 g Monosalicylat der Hexabase in etwa 40 ccm mit Salicylsäure gesättigtem Aceton durch Erwärmen, filtriert vom Ungelösten ab und läßt an der Luft verdunsten. Statt Aceton kann man auch Chloroform verwenden, das mit Salicylsäure gesättigt ist.

Der aus Aceton ausgeschiedene Körper bildet frisch dargestellt ein zinnoberrotes, glänzendes, krystallinisches Pulver, das jedoch nach kurzer Zeit fast schwarz wird. U. d. M. plattige, schlecht begrenzte Krystalle.

Aus Aceton erhaltenes Salz:

0,2966 g gaben 0,0554 Fe_2O_3. — 0,1456 g gaben 0,2606 CO_2. — 0,2820 g gaben 0,0510 Fe_2O_3.

Aus Chloroform erhaltenes Salz:

0,4742 g gaben 0,0880 Fe_2O_3. — 0,1603 g gaben 0,2891 CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6(OH)_2\right]C_6H_4(OH)COO +$$
$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6OH\right](C_6H_4(OH)COO)_2 + 7H_2O \quad (2567{,}6).$$

Ber.:	Fe	13,05	C	49,07
Gef.:	Fe	13,06; 12,65; 12,98	C	48,81; 49,19

b) Dasselbe Salz, aber mit 3 Mol. Krystallalkohol erhält man, wenn man 5 g des Monosalicylates der Hexabase in etwa 30 g mit Salicylsäure gesättigtem Alkohol in der Hitze löst. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung scheidet sich das Salz aus. Auch beim Erhitzen der schwarzen und violetten Körper, welche Verbindungen der Hexabase mit Disalicylatoferrisäure sind (Abschnitt C), mit Alkohol, der mit Salicylsäure gesättigt ist, entsteht dieses Salz (S. 52).

Dunkel rotbraunes, krystallinisches Pulver, u. d. M. dickplattige, schlecht ausgebildete Krystalle. Krystallalkohol (und Krystallwasser) entweichen beim Trocknen des Körpers bei etwa 45°. Hierbei wird er schwarzbraun.

0,2178 g gaben 0,0382 Fe_2O_3. — 0,2230 g gaben 0,0397 Fe_2O_3. — 0,1703 g gaben 0,3038 CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6(OH)_2\right]C_6H_4(OH)COO +$$
$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6(OH)\right](C_6H_4(OH)COO)_2 + 3C_2H_5OH + 9H_2O \quad (2741{,}7)$$

Ber.:	Fe	12,22	C	48,58
Gef.:	Fe	12,27; 12,45	C	48,66

Analyse des vom Krystallalkohol und Krystallwasser befreiten Salzes.

0,2742 g gaben 0,0538 Fe_2O_3 = 13,72 Proz. Fe;
0,1206 g „ 0,2262 CO_2 = 51,17 „ C;
hiernach verhält sich Fe : $C_6H_4(OH)COO$ = 6 : 14,87.

3. *Biacetat der Hexasalicylatobase*,

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6OH\right](CH_3COO)_2 + 3(C_2H_5)_2O.$$

(Vgl. oben S. 42.)

Diesen Körper erhält man nach der Methode von Hantzsch und Desch, indem man eine wäßrige Lösung

von Natriumacetat und Eisenchlorid mit einer solchen von Salicylsäure in Äther schüttelt. Daß die so dargestellten Körper Essigsäure enthalten, hat zuerst Hopfgartner konstatiert. Allerdings behauptet er, daß man bei bestimmtem Verhältnis zwischen Eisenchlorid, Salicylsäure und Natriumacetat (1:3:3) einen essigsäurefreien Körper bekomme. Dies halte ich für unwahrscheinlich, denn wenn Acetate sowohl beim Verhältnis 1:5:5 (s. unten) als bei 1:3:1 (nach Hopfgartner) entstehen, ist es nicht verständlich, daß beim Verhältnis 1:3:3 ein essigsäurefreier Körper sich bilden sollte. Hantzsch und Desch geben keine Mengenverhältnisse an. Ich verfuhr bei der Darstellung folgendermaßen: Es wurden 4,1 g $FeCl_3.6H_2O$ und 10,2 g Natriumacetat in 100 g Wasser gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 10,4 g Salicylsäure in 50 ccm Äther geschüttelt ($Fe : C_7H_6O_3 : CH_3COONa.3H_2O = 1:5:5$). Aus der tief dunkelroten *ätherischen* Lösung scheidet sich beim Verdunsten das Salz aus.

Es bildet granatrote, prismatische Krystalle. Wie Hantzsch und Desch, sowie Hopfgartner fanden, enthält der Körper Krystalläther. Zur Feststellung seiner Zusammensetzung wurde er zuerst nach 6 stündigem Verweilen im evakuierten Exsiccator analysiert unter der Annahme, daß der anhaftende Äther verdampft sei.

0,3194 g gaben 0,0579 Fe_2O_3 = 12,68 Proz. Fe;
0,1368 g „ 0,2589 CO_2 = 51,61 „ C.

Hieraus ergibt sich das Verhältnis Fe:C wie 3:56,8.

Hierauf trocknete ich das Salz bis zur annähernden Gewichtskonstanz bei 100°, was etwa 32 Stunden dauerte. Die namentlich im Anfang entweichenden Dämpfe rochen stark nach Essigsäure und Äther. Der Körper wurde hierbei schwarz, aber er löste sich nach wie vor in Aceton (S. 75).

1,1400 g verloren 0,2356 = 20,67 Proz. Gewichtsverlust;
0,1400 g gaben, bei 100° getrocknet, 0,2562 CO_2 = 49,91 Proz. C;
0,1477 g „ „ „ 100° „ „, 0,0332 Fe_2O_3 = 15,72[1]) Proz. Fe, wonach Fe : C = 3 : 44,3 sich verhalten.

Bei der jodometrischen Salicylsäurebestimmung nach Messinger und Vortmann[2]) wurden sodann für 0,1712 g 57,5 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung verbraucht = 76,7 Proz. $C_6H_4(OH)COO$.

Dies ergibt das Verhältnis Fe : $C_6H_4(OH)COO$ = 3 : 6, oder Fe : C = 3 : 42.

Hiernach enthält dieser Körper noch 1 Mol. Essigsäure.

Das Verhältnis Fe : C im ursprünglichen Körper war wie 3 : 58.[3]) Beim Trocknen waren Essigsäure und der gesamte Äther entwichen. Andererseits enthielt der getrocknete noch 1 Mol. Essigsäure. Die Differenz in den Kohlenstoffatomen des ursprünglichen und des getrockneten Körpers, nämlich 58 — 44 = 14, muß auf Äther und Essigsäure verteilt werden. Diese 14 Kohlenstoffatome können 1 Mol. Essigsäure und 3 Mol. Äther zukommen. Der Verflüchtigung von diesen beim Trocknen bei 100° entspricht nun in der Tat der beobachtete Gewichtsverlust: Ber. 19,60; gef. 20,7 Proz.

---

[1]) Dieser Eisenwert stimmt mit dem von Hantzsch und Desch bei einem gleichfalls getrockneten Körper gefundenen überein. Aber Hantzsch und Desch haben den Kohlenstoff in der Verbindung nicht bestimmt, so daß man nicht entscheiden kann, ob beide Körper identisch sind, wenn es auch wahrscheinlich ist.

Hopfgartner hat in einem Körper, den er aus einer Lösung Eisen : Natriumacetat : Salicylsäure wie 1 : 3 : 1 dargestellt hat, nachdem er getrocknet war, dieselben Werte für Eisen und Kohlenstoff gefunden. Hieraus kann man schließen, daß er denselben Körper wie ich unter den Händen hatte.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2755 (1890).

[3]) Es wurde zwar 3 : 57 gefunden, aber da der Körper sechs Salicylsäurereste = 42 C enthält und die übrigen Kohlenstoffatome auf Äther und Essigsäure verteilt werden müssen, muß die Summe der C-Atome eine gerade Zahl sein. Ich habe daher den obigen Wert auf 58 erhöht, da es höchstwahrscheinlich ist, daß beim Trocknen des Körpers eine kleine Menge des Äthers sich verflüchtigte.

Hieraus ergibt sich, daß der ursprüngliche Körper das Biacetat der Base mit 3 Mol. Krystalläther, der getrocknete das Monoacetat der Base ist.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\ OH\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + 3(C_2H_5)_2O \quad (1347{,}0).$$

Ber.:	Fe	12,44		C	51,67
Gef.:	Fe	12,68		C	51,61

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\ (OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO \quad (1082{,}8).$$

Ber.:	Fe	15,48	C	48,77	$C_6H_4(OH)COO$	75,94
Gef.:	Fe	15,7	C	49,9	$C_6H_4(OH)COO$	76,7

4. *Chloridsalicylate der Hexabase.* (Vgl. oben S. 40.)

Aus Eisenchlorid und Lithiumsalicylat in alkoholischer Lösung erhält man je nach den Mengen der Komponenten und nach dem Wassergehalt des Alkohols verschiedene Chloridsalicylate der Base.

a) *Chloridsalicylat der Base,*

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\ OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\ Cl\end{matrix} + 4^1/_2\ H_2O \quad (1260{,}2).$$

Man löst 2,7 g $FeCl_3 . 6\,H_2O$ in 10 ccm Alkohol und fügt zu dieser Lösung eine solche von 2,9 g Lithiumsalicylat in ebenfalls 10 ccm Alkohol (Fe : Li = 1 : 2).[1]) Fast sogleich scheidet sich das Chloridsalicylat in sehr guter Ausbeute schön krystallisiert aus. Nach einigen Stunden saugt man ab, wäscht mit Alkohol und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Rotes, jedoch bald nachdunkelndes, glänzendes Krystallpulver, u. d. M. länglich rechtwinklige, zu vielen treppenförmig aufeinandergeschichtete Täfelchen.

0,5110 g gaben 0,0973 Fe_2O_3 [2]) und 0,0550 AgCl. — 0,2364 g gaben 0,0450 Fe_2O_3 und 0,0279 AgCl. — 0,6558 g gaben 0,1254 Fe_2O_3 u. 0,0680 AgCl. — 0,1541 g gaben 0,2631 CO_2.

Ber.:	Fe	13,30	Cl	2,81	C	46,66
Gef.:	Fe	13,32; 13,32; 13,38	Cl	2,66; 2,92; 2,56	C	46,56

[1]) Man erhält das Salz auch aus Fe : Li wie 1 : 3.

[2]) Man versetzt heiß mit reiner Natronlauge in mäßigem Überschuß und kann im Filtrat das Chlor bestimmen.

b) *Verbindung von 1 Mol. Chlorid mit 1 Mol. Chloridsalicylat,*

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\Cl\end{matrix} + 1\,H_2O\ (2256{,}0).$$

Man löst 2,7 g $FeCl_3.6H_2O$ und 2,9 g Lithiumsalicylat je in einem Gemenge von 10 ccm 96 prozentigem Alkohol und 5 ccm Wasser (Fe : Li wie 1 : 2) und vermischt beide Lösungen. Es entsteht sogleich ein amorpher Niederschlag, der im Laufe von 2 Tagen krystallinisch wird und dann die Verbindung vorstellt. Man wäscht und trocknet den Körper wie den vorhergehenden. Hochrotes, krystallinisches Pulver, u. d. M. mehrseitige (sechsseitige?), zugespitzte Säulen, häufig zu Büscheln aggregiert.

0,5142 g gaben 0,1078 Fe_2O_3 und 0,0630 AgCl. — 0,6328 g gaben 0,1298 Fe_2O_3 und 0,0810 AgCl. — 0,4844 g gaben 0,0534 AgCl. — 0,1398 g gaben 0,2480 CO_2.

Ber.:	Fe	14,85		Cl	3,14		C	48,40
Gef.:	Fe	14,66;	14,35	Cl	3,03;	3,17; 2,73	C	48,38

c) *Verbindung von 1 Mol. Salicylat mit 2 Mol. Chloridsalicylat,*

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 2\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\Cl\end{matrix} + 11\,H_2O\ (3717{,}2).$$

Man löst 1,35 g $FeCl_3.6H_2O$ und 2,2 g Lithiumsalicylat (Fe : Li = 1 : 3) in je 5 g 90 prozentigem Alkohol, welchem fünf Tropfen Wasser zugesetzt sind, und vermischt beide Lösungen. Der sich sogleich ausscheidende Körper ist krystallinisch. Braunrotes, krystallinisches Pulver, u. d. M. längliche Blättchen mit abgerundeten Ecken, wohl Wachstumsanfänge.

0,5294 g gaben 0,1028 Fe_2O_3 und 0,0408 AgCl. — 0,5642 g gaben 0,1068 Fe_2O_3 und 0,0435 AgCl. — 0,1422 g gaben 0,2470 CO_2.

Ber.:	Fe	13,52		Cl	1,91		C	47,46
Gef.:	Fe	13,58;	13,24	Cl	1,91;	1,91	C	47,37

5. *Bromidsalicylat der Hexabase.*

Man löst 6,0 g $Fe_3Br_8.6H_2O$ [1]) in 15 g 96 prozentigem Alkohol, filtriert und vermischt mit einer filtrierten Lösung von 5,8 g Lithiumsalicylat in 20 g Alkohol (Fe : Li = 1 : 2). Die Ausscheidung des Körpers beginnt bald. Man verfährt wie beim Chlorid (S. 79) angegeben.

Dunkel carminrotes, krystallinisches Pulver, u. d. M sehr schöne, schlanke, dachförmig begrenzte Prismen.

Das Salz stellt wie das Chlorid c (S. 80) eine Verbindung von 1 Mol. Salicylat mit 2 Mol. Bromidsalicylat der Base vor.

0,3795 g gaben 0,0718 Fe_2O_3. — 0,6268 g gaben 0,1186 Fe_2O_3. — 0,5476 g gaben 0,1038 Fe_2O_3 und 0,0560 AgBr. — 0,7294 g gaben 0,1406 Fe_2O_3 und 0,0738 AgBr. — 0,1604 g gaben 0,2712 CO_2.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO +$$

$$2\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 11H_2O \quad (3806{,}1).$$

Ber.:	Fe	13,21		Br	4,20	C	46,35
Gef.:	Fe	13,23;	13,24; 13,26; 13,48	Br	4,35; 4,31	C	46,11

6. *Nitratsalicylat der Hexabase.*

(Vgl. oben S. 40.)

Man löst 4,0 g $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ und 4,3 g Lithiumsalicylat (Fe : Li = 1 : 3) in je einem Gemenge von 8 ccm 90 prozentigem Alkohol und 2 ccm Wasser und vermischt die Lösungen. Der zuerst amorph ausfallende Niederschlag wird in der Mutterlauge im Laufe von 2 Tagen krystallinisch.

Rotgelbes, krystallinisches Pulver, u. d. M. lange, anscheinend rechtwinklig begrenzte Tafeln.

Der Körper stellt eine Verbindung von 1 Mol. Salicylat mit 1 Mol. Nitratsalicylat der Base dar.

---

[1]) In der Preisliste von Merck als Ferrum sesquibromatum bezeichnet (vgl. oben S. 40).

0,2405 g gaben 0,0481 Fe_2O_3. — 0,6692 g verbrauchten 2,94 ccm $^n/_{10}$-HCl.[1]) — 0,1427 g gaben 0,2565 CO_2.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO +$$

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 2H_2O \quad (2402{,}1).$$
$$NO_3$$

Ber.:	Fe	13,95	NO_3	2,58	C	48,96
Gef.:	Fe	13,99	NO_3	2,72	C	49,02

II. Salze der Hexa-o-methoxybenzoatotriferribase.

1. *o-Methoxybenzoat der Base.* (Vgl. oben S. 43.)

Beim Zusammengießen filtrierter Lösungen von 2,7 g $FeCl_3.6H_2O$ und 5,2 g Natrium-o-methoxybenzoat in je 100 g Wasser (Fe : Na = 1 : 3) scheidet sich ein *gelber*, schwerer Niederschlag aus. Die Mutterlauge ist infolge der Anwesenheit von etwas Salicylsäure schwach violett gefärbt. Man kann den Körper bald von der Mutterlauge trennen. Er wird mit Wasser gewaschen.[2]) So dargestellt bildet er meist äußerst kleine Nädelchen. In sehr schöner Form bekommt man ihn durch Versetzen einer warmen Lösung der freien o-Methoxybenzoesäure mit Eisenchloridlösung (Eisen zu Säure wie 1 : 3).

Diese Base ist, da sie keine freie Phenolhydroxylgruppe enthält, die beständigste von allen. Deshalb läßt sich auch das in Frage stehende Salz derselben aus der Säure selbst mit Eisenchlorid darstellen. Sie erinnert in dieser Hinsicht an die Hexabenzoatobase. In bezug auf die Farbe entfernt sie sich von der Salicylatobase und von den anderen Oxybenzoatobasen.

Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwer löslich in Wasser.

0,2361 g gaben 0,0409 Fe_2O_3. — 0,2561 g gaben 0,0429 Fe_2O_3. — 0,1422 g gaben 0,2501 CO_2.

---

[1]) Die Salpetersäure wurde durch Reduktion zu Ammoniak mit „Devarda"scher Legierung in alkalischer Lösung bestimmt.

[2]) Er enthält eine sehr geringe Menge durch Waschen nicht zu entfernendes Chlor, welches von etwas beigemengtem Chloridsalicylat der Base herrühren dürfte.

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OCH_3)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OCH_3)COO + 7\,^1/_2\,H_2O$ (1393,7).

Ber.:	Fe	12,02		C	48,22
Gef.:	Fe	12,12;	11,72	C	47,97

2. *Perchlorat der Base.*

Man löst 2,5 g des o-Methoxybenzoats der Base (Nr. 1) in 30 ccm 90 prozentigem Alkohol unter Zusatz von 5 ccm 20 prozentiger Überchlorsäure und stellt die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure. Man wäscht das auskrystallisierte Perchlorat mit verdünntem Alkohol und trocknet im evakuierten Exsiccator.

Orangegelbes, glänzendes krystallinisches Pulver, u. d. M. schlecht ausgebildete, sechsseitige Blättchen.

0,1850 g gaben 0,0352 Fe_2O_3. — 0,3150 g gaben 0,0335 AgCl.[1] — 0,1178 g gaben 0,2038 CO_2.

$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(OCH_3)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 + 1\,H_2O$ (1225,3).

Ber.:	Fe	13,67	ClO_4	8,12	C	47,02
Gef.:	Fe	13,31	ClO_4	7,38	C	47,18

III. Salze der Hexa-m-oxybenzoato- und -p-oxybenzoato-triferribase.

1. *m-Oxybenzoat der m-Oxybenzoatobase.* (Vgl. oben S. 45.)

Man vermischt die filtrierten Lösungen von 2,7 g $FeCl_3.6H_2O$ und 4,8 g Natrium-m-oxybenzoat (Fe : Na = 1 : 3) in je 50 g Wasser und läßt den sogleich entstehenden Niederschlag in der Mutterlauge etwa einen Tag liegen. Man wäscht den Körper zunächst mit Wasser, trocknet ihn hierauf im Vakuum über Schwefelsäure und wäscht ihn schließlich zur Beseitigung freier m-Oxybenzoesäure mit Äther.

Dunkelbraunes Pulver, ohne erkennbare Krystallform auch u. d. M. Der Körper löst sich wie die Salze aller übrigen Basen in Alkohol und Aceton.

[1]) Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde mit Natriumcarbonat etwa 3 Stunden lang schwach geglüht.

0,4152 g gaben 0,0812 Fe_2O_3. — 0,1336 g gaben 0,2284 CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO[1,3])_6 \atop (OH)_2\right] C_6H_4(OH)COO[1,3] + 5H_2O \quad (1250{,}8).$$

Ber.:	Fe	13,40	C	47,01
Gef.:	Fe	13,68	C	46,6

2. *p-Oxybenzoat der p-Oxybenzoatobase.*

(Vgl. oben S. 45 ff.)

Man verfährt bei der Darstellung des Salzes genau wie bei derjenigen der vorhergehenden Verbindung. Die Fällung wird in der Mutterlauge krystallinisch. Die braunen, prismatischen Krystalle verkleben nach dem Waschen mit Äther miteinander, worauf der Körper ein dunkelbraunes Pulver bildet.

0,2850 g gaben 0,0548 Fe_2O_3. — 0,1295 g gaben 0,2220 CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO[1,4])_6 \atop (OH)_2\right] C_6H_4(OH)COO[1,4] + 5H_2O \quad (1250{,}8).$$

Ber.:	Fe	13,40	C	47,01
Gef.:	Fe	13,45[1])	C	46,75[1])

3. *Chlorid-p-oxybenzoat der p-Oxybenzoatobase.*

Man löst 5,4 g $FeCl_3.6H_2O$ und 4,3 g Lithium-p-oxybenzoat (Fe : Li = 1 : 1,5) in je einem Gemenge von 20 ccm 90 prozentigem Alkohol und 8 ccm Wasser, vermischt die Lösungen, filtriert und stellt ins Vakuum über Schwefelsäure. Erst wenn die Lösung ziemlich konzentriert geworden ist, krystallisiert das Salz aus. Man wäscht es mit verdünntem Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Braunes, krystallinisches Pulver, u. d. M. gelb durchscheinende Krystalle von rhomboedrischem Habitus.

0,2970 g gaben 0,0594 Fe_2O_3 und 0,0383 AgCl. — 0,1346 g gaben 0,2403 CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO[1,4])_6 \atop OH\right] Cl \; C_6H_4(OH)COO[1,4] + 1\,{}^1/_2 H_2O \quad (1206{,}2).$$

Ber.:	Fe	13,89	Cl	2,94	C	48,75
Gef.:	Fe	13,99	Cl	3,19	C	48,69

[1]) Wie ich oben S. 45 erwähnt habe, hat Hopfgartner (a. a. O. S. 709) für Kohlenstoff annähernd denselben Wert (46,25) wie ich gefunden, dagegen für Eisen beträchtlich mehr (15,3).

4. *Dihydroxo-dichloroferriat der p-Oxybenzoatobase.*

(Vgl. oben S. 46.)

$$\left[Fe_3\left(C_6H_4{}^{OH(1)}_{COO(4)}\right)_6\right]\left[Fe^{Cl_2}_{(OH)_2}\right]_3 + 10H_2O \text{ (1652,0).}$$

Man löst einige Gramm des p-Oxybenzoats der Hexabase (Nr. 2 S. 84) in verdünnter Eisenchloridlösung, welche 5 Proz. $FeCl_3.6H_2O$ enthält, filtriert und läßt im Vakuum über Schwefelsäure auskrystallisieren. Hierbei kommt es vor, daß außer dem Salz, welches rote Krystalle bildet, noch farblose p-Oxybenzoesäure sich aus scheidet. Von dieser befreit man das Salz, nachdem man es von der Mutterlauge getrennt hat, durch rasches Waschen mit starkem Alkohol. Schließlich trocknet man wieder im Vakuum über Schwefelsäure.

Das Salz bildet sehr schöne, granatrote, vielflächige, gut ausgebildete Krystalle von bis 3 mm Kantenlänge. Es ist außerordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, während sonst die Salze aller dieser Basen in Wasser sehr schwer löslich sind.

0,2838 g gaben 0,0824 Fe_2O_3 und 0,1455 AgCl. — 0,1329 g gaben 0,1450 CO_2.

Ber.:	Fe	20,29	Cl	12,88	C	30,51
Gef.:	Fe	20,31	Cl	12,68	C	30,45

C. Verbindungen der Hexasalicylatoferribase mit Salicylatoferrisäuren bzw. einer Salicylatoferrosäure.

1. *Disalicylatoferriat-salicylat der Hexasalicylatotriferribase,*

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6{}^{\ }_{OH}\right]\left[Fe\left(C_6H_4COO\right)_2{}^{O}_{C_6H_4(OH)COO}\right] + 8\,^1/_2H_2O \text{ (1624,7).}$$

(Fe : $C_7H_6O_3$ = 4 : 9). (Vgl. S. 47 ff.)

Diesen Körper hat Hopfgartner zuerst rein dargestellt, hat ihm aber auf Grund von Eisenbestimmungen, die nach meinen wiederholten Analysen verschiedener Präparate wesentlich zu hoch sind, eine falsche Formel

zugeteilt. Ich bereitete den Körper wie Hopfgartner: Man löst 2,7 g $FeCl_3.6H_2O$ und 4,8 g Natriumsalicylat (Fe : Na = 1 : 3) in je 50 ccm Wasser, vermischt die Lösungen und beläßt den entstandenen, rotbraunen Niederschlag (s. S. 38 und 74) etwa einen Tag lang in der Mutterlauge. Hierbei verwandelt er sich in das *schwarze*, krystallisierte, in der Überschrift genannte Salz. Man wäscht dieses zuerst mit Wasser, sodann zur Beseitigung der Salicylsäure mit Alkohol. Dieser läuft so lange braun durch, als Salicylsäure vorhanden ist, was daher rührt, daß eine Lösung von Salicylsäure in Alkohol den Körper unter Bildung eines Salicylats der Hexabase löst (s. oben S. 43 und 76).

Glänzendes, krystallinisches, schwarzes, zerrieben violettes Pulver, u. d. M. wetzsteinförmige, häufig büschelig oder drusenförmig aggregierte Kryställchen, von denen die feineren schmutzig braunviolett, die größeren dunkel braunrot durchscheinend sind.

0,7769 g gaben 0,1540 Fe_2O_3.[1]) — 0,5873 g gaben 0,1157 Fe_2O_3. — 0,4700 g gaben 0,0923 Fe_2O_3. — 0,2697 g gaben 0,0532 Fe_2O_3. — 0,1501 g gaben 0,2557 CO_2. — 0,1415 g gaben 0,2423 CO_2.

Ber.:	Fe 13,76		C 46,53
Gef.:	Fe 13,86; 13,78; 13,74; 13,80[2])		C 46,46; 46,70

2. *Disalicylatoferriat der Hexasalicylatotriferribase*,

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\right]\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{\overset{|}{C}}OO\right)_2\right] + 8\,1/2\,H_2O \quad (1504{,}7).$$

$$(Fe : C_7O_8O_3 = 4 : 8).$$

---

[1]) Das Eisen wurde durch Veraschung des Salzes in fast ganz bedecktem Platintiegel bestimmt; hierbei wurde zunächst sehr vorsichtig erhitzt. Man erhält auf diese Weise ein sehr schönes Eisenoxyd.

[2]) Hopfgartner fand in einem wie oben angegebenen dargestellten Salze 15,02 Proz. Eisen. Bei einem Salze, welches er auf andere Weise erhalten hatte, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf seinen Körper Nr. 2 (von mir als Monosalicylat der Hexabase erkannt [s. S. 76 unter b)]) fand er bei drei Darstellungen folgende Prozente: Fe: 15,12; 14,97; 15,02.

a) Man löst 4,4 g Ferriacetat[1]) und 9,6 g Natriumsalicylat (Fe : Na = 1 : 3) in je 50 g Wasser und vermischt beide Lösungen. Die sogleich sich abscheidende braune Fällung verwandelt sich in der Mutterlauge in das in der Überschrift formulierte Salz. Man wäscht den Körper zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und trocknet ihn über Schwefelsäure.

b) Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung des Kaliumsalzes der Disalicylatoferrisäure (S. 71) so lange mit verdünnter Essigsäure, bis ein braunroter Niederschlag entsteht; dieser verwandelt sich in der Mutterlauge in den in Rede stehenden Körper (S. 49).

Mattviolettes, zartes Pulver, u. d. M. sehr feine Nädelchen.

Nach a) dargestellt:

0,3863 g gaben 0,0821 Fe_2O_3. — 0,2486 g gaben 0,0526 Fe_2O_3. — 0,1134 g gaben 0,1846 CO_2. — 0,1386 g gaben 0,0299 Fe_2O_3. — 0,1898 g gaben 0,3102 CO_2.

Nach b) dargestellt:

0,1064 g gaben 0,0226 Fe_2O_3. — 0,1207 g gaben 0,1968 CO_2. — 0,1901 g gaben 0,0408 Fe_2O_3.

Ber.:	Fe	14,85		C	44,66
Gef.:	Fe	a) 14,87;	14,79; 15,12	C	44,40; 44,57
		b) 14,86;	14,94		44,47

3. *Verbindung von 1 Mol. Disalicylatoferriat der Base mit 1 Mol. Monosalicylat der Base,*

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6(OH)_2\right]\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{C}OO\right)_2\right] +$$

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6(OH)_2\right]C_6H_4(OH)COO + 14H_2O \quad (2764{,}0).$$

$$(Fe : C_7H_6O_3 = 7 : 15).$$

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man genau so wie bei derjenigen des vorhergehenden Salzes, aber

[1]) Die Zusammensetzung des verwendeten Ferriacetats siehe Anmerkung 1 S. 72. Das Ferriacetat muß bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden, was, da es in kaltem Wasser nur langsam löslich ist, einige Tage erfordert.

man nimmt statt 9,6 g Natriumsalicylat 12,8 g hiervon (Fe : Na = 1 : 4). Auch die Eigenschaften sind durchaus gleich.

0,3496 g gaben 0,0702 Fe_2O_3. — 0,1942 g gaben 0,0388 Fe_2O_3. — 0,1372 g gaben 0,2298 CO_2. — 0,1197 g gaben 0,0241 Fe_2O_3. — 0,1554 g gaben 0,2586 CO_2.

Ber.:	Fe	14,14		C	45,69	
Gef.:	Fe	14,05;	13,98; 14,08	C	45,68;	45,39

4. *Verbindung von 1 Mol. Disalicylatoferriat-salicylat der Base mit 1 Mol. Monosalicylat der Base,*

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\,\underset{OH}{}\right]\left[Fe\underset{C_6H_4(OH)COO}{\overset{O}{\left(C_6H_4COO\right)_2}}\right] + \left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\,\underset{(OH)_2}{}\right]C_6H_4(OH)COO + 15H_2O\ (2902{,}0).$$

(Fe : $C_7H_6O_3$ = 7 : 16).

Man vermischt eine Lösung von 4,0 g $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ in 30 g Wasser mit einer solchen von 4,8 g Natriumsalicylat in ebenfalls 30 g Wasser (Fe : Na = 1 : 3). Es entsteht sogleich eine rotbraune Fällung, welche in der Mutterlauge sich in das in der Überschrift genannte Salz verwandelt.

Schwarzes, glänzendes, krystallinisches Pulver, u. d. M. von derselben Krystallform wie der schwarze Körper 4 : 9 (s. S. 86).

0,2246 g gaben 0,0431 Fe_2O_3. — 0,2572 g gaben 0,0494 Fe_2O_3. — 0,1511 g gaben 0,2558 CO_2. — 0,3924 g gaben 0,0747 Fe_2O_3. — 0,1476 g gaben 0,2515 CO_2.

Ber.:	Fe	13,47		C	46,31	
Gef.:	Fe	13,42;	13,44; 13,32	C	46,17;	46,47

5. *Verbindung von 1 Mol. Bi-disalicylatoferriat der Base mit 1 Mol. Disalicylatoferriat-salicylat der Base,*

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\,\underset{OH}{}\right]\left(\left[Fe\overset{O}{\underset{}{\left(C_6H_4COO\right)_2}}\right]\right)_2 + \left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\,\underset{OH}{}\right]\left[Fe\underset{C_6H_4(OH)COO}{\overset{O}{\left(C_6H_4COO\right)_2}}\right] + 23H_2O\ (3548{,}2).$$

(Fe : $C_7H_6O_3$ = 9 : 19).

Man löst 5,5 g festes Ferrisulfat[1]) und 4,8 g Natriumsalicylat (Fe : Na = 1 : 1,5) in je 50 g Wasser und vermischt die Lösungen. Der hierbei entstehende Niederschlag verwandelt sich in der Mutterlauge nur teilweise in einen krystallisierten Körper. Beim Waschen des Gemenges auf der Nutsche mit Alkohol bleibt der krystallisierte Körper allein zurück. Dieser entspricht der in der Überschrift angegebenen Zusammensetzung.

Violettschwarzes, glänzendes, krystallinisches Pulver, u. d. M. kleine, strahlig aggregierte, wetzsteinähnliche Krystalle.

0,2517 g gaben 0,0507 Fe_2O_3. — 0,1389 g gaben 0,0279 Fe_2O_3. — 0,1202 g gaben 0,2018 CO_2.

Ber.:	Fe	14,16		C	44,98
Gef.:	Fe	14,09;	14,05	C	44,75

6. *Kaliumhaltiges Salz der Hexasalicylatoferribase mit Trisalicylatoferrisäure,*

$$2\left(\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\right]K\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{\underset{OH}{}}COO\right)_3\right]\right) +$$

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\right]\left[Fe\left(C_6H_4\overset{O}{}COO\right)_3\right] + 25\,H_2O \quad (4923{,}2).$$

$(Fe : C_7H_6O_3 : K = 12 : 27 : 2)$. (Vgl. S. 56.)

Man löst einerseits 2,7 g $FeCl_3 . 6\,H_2O$ in 50 g Wasser, andererseits 4,1 g Salicylsäure und 2,8 g Kaliumhydroxyd ($Fe : C_7H_6O_3 : KOH = 1 : 3 : 5$) in ebenfalls 50 g Wasser und vermischt die Lösungen. Die sogleich entstehende Fällung verwandelt sich in der tief rotgelben Mutterlauge in das in Frage stehende Salz. Man wäscht es zuerst mit Wasser, sodann mit Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Mattschwarzes Pulver, welches aus näpfchenförmigen Krystallaggregaten besteht, nach deren Zertrümmerung man u. d. M. wetzsteinförmige, meist büschelig aggregierte Kryställchen erkennt. Diese sind rotviolett durch-

[1]) Das von mir verwendete Präparat enthielt 20 Proz. Eisen, entsprechend etwa der Formel $Fe_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$ (544).

scheinend und weniger intensiv gefärbt, als die Krystalle des Körpers 4 : 9 (s. S. 261). Zerrieben ist der Körper mattviolett.

0,7370 g gaben 0,1423 Fe_2O_3 und 0,0250 K_2SO_4. — 1,0596 g gaben 0,2052 Fe_2O_3 und 0,0368 K_2SO_4. — 0,1537 g gaben 0,2613 CO_2. — 0,3342 g gaben 0,0652 Fe_2O_3. — 0,1369 g gaben 0,2287 CO_2.

Ber.:	Fe	13,62	K	1,59	C	46,08
Gef.:	Fe	13,51; 13,55; 13,65	K	1,52; 1,56	C	46,37; 45,56

7. *Disalicylatoferroat-salicylat der Salicylatoferribase.*

$$\left[{}^{III}Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6\right]\left[{}^{II}Fe\begin{pmatrix}O\\C_6H_4COO\end{pmatrix}_2\right] + 6H_2O \quad (1562{,}6).$$

(Vgl. S. 57.)

Man kann diesen Körper nach folgenden beiden Methoden darstellen:

a) Man löst 3,0 g $Fe_3Br_8.6H_2O$ (s. Anmerkung S. 40) und 4,3 g Lithiumsalicylat (Fe : Li = 1:3) in je 15 g Alkohol, vermischt beide Lösungen und stellt die Flüssigkeit über Schwefelsäure. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Salzes. Man wäscht es mit Alkohol.

b) Man löst 2,7 g $FeCl_3.6H_2O$ in einem Meßzylinder in Alkohol zu 10 ccm, mißt 8 ccm dieser Lösung ab, fügt etwa 3 g gepulvertes Eisen hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln etwa 5 Minuten stehen. Man nutscht die Lösung durch eine Schicht Eisenpulver in die noch übrigen 2 ccm der nicht reduzierten Eisenchloridlösung und wäscht einmal mit Alkohol nach. Die Lösung vermischt man sodann mit einer solchen von 4,3 g Lithiumsalicylat (Fe:Li = 1:3) in 15 ccm Alkohol und stellt die Lösung über Schwefelsäure. Man wäscht mit Alkohol und trocknet im Exsiccator. (Reduziert man kleinere Mengen der Eisenchloridlösung, so erhält man mit Lithiumsalicylat zwar auch gut krystallisierte Körper, diese sind aber chlorhaltig und geben für Eisen bei der Analyse wechselnde Werte; ich habe sie nicht näher untersucht.)

Der nach beiden Methoden dargestellte Körper bildet ein olivbraunes, krystallinisches Pulver, u. d. M. teils Blättchen von rhombischem Umriß, teils schlanke, dachförmig begrenzte Prismen.

a) 0,9840 g gaben 0,1950 Fe_2O_3. — 0,7977 g verbrauchten 13,86 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$.[1]) — b) 0,1541 g gaben 0,2730 CO_2. — 1,1592 g gaben 0,2342 Fe_2O_3. — 0,6795 g verbrauchten 11,73 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$.

Ber.:		Fe (gesamt)	14,29	Fe (dreiwertig)	10,72	C	48,38
Gef.:	a)	Fe „	13,86	Fe „	9,7	C	—
	b)	Fe „	14,14	Fe „	9,6	C	48,32

8. Saures Tri-disalicylatoferroat der Trisalicylatotriferribase.

$$\left[{}^{III}Fe(C_6H_4(OH)COO)_6\right]\left(H\left[{}^{II}Fe\left(\overset{O}{(C_6H_4COO)_2}\right)\right]\right)_3 + 5^1/_2H_2O \ (2075{,}5).$$

Man löst 3,0 g $Fe_3Br_8.6H_2O$ (s. Anmerkung S. 40) in 10 ccm Alkohol, fügt etwa 3 g gepulvertes Eisen hinzu und wartet unter öfterem Umschütteln, bis die Lösung rein grün geworden ist. Sodann nutscht man durch eine Schicht Eisenpulver ab, wobei die Lösung wieder rot wird. Hierauf fügt man eine Lösung von 4,3 g Lithiumsalicylat (Fe:Li = 1:3) in 15 ccm Alkohol hinzu und läßt im Exsiccator auskrystallisieren. Das Salz wird mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbindung bildet ein schwach glänzendes, schwarz-olivbraunes Pulver, u. d. M. Blättchen, anscheinend von Schiffchenform, wohl Wachstumsanfänge, die zu vielen aufeinander liegen.

0,4438 g gaben 0,1032 Fe_2O_3. — 0,5368 g verbrauchten 7,12 ccm $^n/_{10}$-$S_2O_3Na_2$. — 0,1563 g gaben 0,2789 CO_2.

Ber.:		Fe (gesamt)	16,17	Fe (dreiwertig)	8,08	C	48,64
Gef.:		Fe „	16,26	Fe „	7,4	C	48,67

[1]) Das dreiwertige Eisen wurde durch Erhitzen der Salze mit Salzsäure und Jodkalium unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat, Einleiten der Joddämpfe in Jodkaliumlösung und Titration mit $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

D. Basisches Disalicylatoferriat mit 1 Mol. Hexasalicylato- und 1 Mol. Hexaacetatotriferribase.

$$\left[Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_6(OH)_2\right]\left[Fe\left(O\,C_6H_4COO\right)_2\right] +$$

$$Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_8 + 4H_2O \quad (1996{,}4).$$

(Vgl. S. 53.)

Man löst, wie oben Anmerkung 1 S. 87 angegeben, 2,2 g Ferriacetat bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemenge von 5 g 10prozentiger Essigsäure und 20 g Wasser, filtriert die Lösung und fügt sie zu einer solchen von 1,6 g Natriumsalicylat in 10 g Wasser (Fe:Na = 1:1). Es entsteht sofort ein mattvioletter Niederschlag, den man sogleich abfiltrieren kann, da er in der Mutterlauge doch nicht krystallinisch wird. Man wäscht ihn mit Wasser, wobei sich geringe Mengen des Salzes mit rotvioletter Farbe lösen.

Mattviolettes Pulver, auch u. d. M. ohne deutlich erkennbare Krystallform.

0,2650 g gaben 0,0742 g Fe_2O_3. — 0,1876 g verbrauchten 44,26 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.[1]) — 0,1248 g gaben 0,1856 g CO_2. — 0,1878 g gaben 0,0518 g Fe_2O_3. — 0,2074 g verbrauchten 50,7 ccm $^n/_{10}$-J. — 0,1463 g gaben 0,2158 CO_2.

Ber.:	Fe 19,58	C 40,88	$C_6H_4(OH)COO$ 54,81
Gef.:	Fe 19,59; 19,30	C 40,56; 40,23;	54,3; 56,3

[1]) Bestimmung der Salicylsäure nach Messinger, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2755 (1890).